“十三五”国家重点图书
经典化学高等教育译丛

# 光化学和光物理
## ——概念、研究和应用

# PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOPHYSICS: CONCEPTS, RESEARCH, APPLICATIONS

[意] Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, Alberto Juris 著
马骧，田禾 译

華東理工大學出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书
经典化学高等教育译丛

# 光化学和光物理

## ——概念、研究和应用

# Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications

[意] Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, Alberto Juris 著
马骧 田禾 译

華東理工大學出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS
·上海·

图书在版编目(CIP)数据

光化学和光物理：概念、研究和应用/(意)文思卓·巴尔扎尼(Vincenzo Balzani),(意)保罗·切罗尼(Paola Ceroni),(意)阿尔伯特·尤里斯(Alberto Juris)著；马骧，田禾译. —上海：华东理工大学出版社，2017.11

(经典化学高等教育译丛)

书名原文：Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications

ISBN 978-7-5628-4885-1

Ⅰ.①光… Ⅱ.①文… ②保… ③阿… ④马… Ⅲ.①光化学-研究②光学-研究 Ⅳ.①O644.1②O43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 233538 号



著作权合同登记号：图字 09-2015-1023 号



项目统筹 / 周　颖
责任编辑 / 周　颖
装帧设计 / 方　雷　靳天宇
出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司
地址：上海市梅陇路 130 号，200237
电话：021-64250306
网址：www.ecustpress.cn
邮箱：zongbianban@ecustpress.cn
印　　刷 / 上海盛通时代印刷有限公司
开　　本 / 710 mm×1000 mm　1/16
印　　张 / 26.25
字　　数 / 537 千字
版　　次 / 2017 年 11 月第 1 版
印　　次 / 2017 年 11 月第 1 次
定　　价 / 138.00 元

# 译者的话

近几十年来,有关光化学和光物理领域的基础研究和应用探索都取得了非常重要的进展。非常有必要将该领域的最新进展通过学术专著的形式加以系统地总结和阐述,而大部分同领域的相关专著往往都是集中于光化学和光物理学的基本概念,重点关注于一些有机小分子的光化学反应,尚不能全面地阐述本领域的最新知识和进展。作为光化学领域的国际著名学者,意大利博洛尼亚大学巴尔扎尼教授等在这本学术专著中不仅介绍了光化学和光物理领域的原理性概念、典型有机分子体系的光化学反应,还介绍了许多金属有机化合物的光化学、光物理性能,也介绍了该领域前沿和国际的最新研究成果,比如:利用光信号进行信息存储的分子体系,将太阳能转化为电能的分子体系,用于电致发光的有机分子等,非常全面和系统。

该书适合的读者包括光化学、光物理相关专业的研究生和高年级本科生以及有兴趣了解光化学和光物理领域知识的人员,更加适合从事光化学、光物理相关领域的研究人员。在原著刚刚出版的时期,我与马骧博士在《德国应用化学》特意写了书评(X. Ma, H. Tian, Photochemistry and Photophysics. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53: 8817),同时,我联系巴尔扎尼教授以及 Wiley 出版社讨论此专著的翻译事宜,并得到了他们的全力支持。依照我们以往出版其他学术专著译著的惯例,我仍鼓励刚刚学习到光化学和光物理相关领域知识的研究生们与我们一起阅读和翻译这本专著。虽然这些前沿的内容对于初学者而言是非常生涩和艰难的,有些翻译稿甚至花去我许多精力去修改,但我相信这些都是值得投入的,也相信这些经历对于参与翻译的研究生和本科生们是难以忘怀和值得纪念的,他们是姚旭阳、陈辉、李腾、李登峰、曹甜甜、闵明日、张景、陈林、朱宁、弓一帆、吴杰、徐垒、董欢、江涛、汪洁、王玺、林之和鲁菲菲。马骧博士和我一起整理译文并定稿。因我们的水平有限,译著中难免存在不当之处,欢迎指正。

最后,还要感谢原著作者意大利博洛尼亚大学的巴尔扎尼教授、切罗尼教授和朱瑞思教授在各方面的支持和帮助。

田　禾

2016 年 9 月于上海

# 前　　言

神说："要有光"，
于是就有了光。
神看光是好的。
（创世纪 1,3,4）

光化学与光物理是从世界产生就形成的古老自然现象。我们的生活取决于一个自然的光化学和光物理过程，那就是光合作用。我们通过发生在我们眼中的光化学与光物理过程来获得周边的信息。

目前，光化学与光物理代表了光和物质界面，以及在化学、物理、材料科学、生态学、生物学、医学等多种学科交叉领域中的应用等方面的一个现代科学分支。在我们的日常生活中，从生产制造到医疗机构，身边充斥着通过光化学与光物理过程制造的产品和利用此过程进行运转的器件。

我们正在迈向以能量与信息为主要文明特征的未来。我们会利用光化学与光物理过程，将作为最终能源的太阳能转化为可利用的能源。对于未来的信息交流器件，通过运用光信号传输、存储和检索而达到装置小型化改造，并争取使结果达到分子级别。

根据当前的科学文献显示，随着新分子、新材料和新过程的发展，光化学与光物理的范畴也将进一步得到拓展。毫无疑问，光化学与光物理在科学技术中将扮演越来越重要的角色。

越来越多的研究人员进入到光与物质相互作用的研究领域，但是他们中的一些没有接受（也没有打算接受）过适当的训练。在化学实验室中，光通常被用作一种有效的手段，从而得到热反应中不能产生的物质。总的来说，研究员在光化学和光物理方面的基础知识还不完善，所以如何利用其原理在能量转换、信息技术、纳米技术和医学等领域开发出新颖独特的应用还有待进一步研究。

在过去的五年中，已经出版了一些有关光化学的教科书与参考书。然而，它们中的大部分是关于有机分子的光反应。在一些教科书中，激发态这些重要的基础知识只用几页就简单介绍完毕；而在其他的一部分书中，对于理论的介绍又赘述了太多无聊与不必要的数学讨论等细节。大多数可利用的书籍中忽视并且很少提及

在理论和应用方面越来越受欢迎的金属配合物的光化学与光物理属性。并且，没有书籍强调光化学与光物理目前的趋势，例如：利用光信号对信息实现读取、录入与消除，通过有机与无机太阳能电池实现太阳光与电能之间的转换，发光器件领域的发展，以及在人工光合作用方面的研究成果。

基于这些理由，我们认为有必要写一本书，内容包含：(1) 能清楚解释大多数重要分子类型的激发态性质的概念；(2) 展示近年来有关光化学与光物理的应用研究；(3) 开阔年轻研究者的眼界，并对光与物质的相互作用的研究提供发展的视野。

我们相信这本起源于我们在博洛尼亚大学对光化学与光物理长期教学经验而编纂的书，内容难易适中，可成为硕士研究生课程的基础教材，也可以成为那些在大学期间没有接受过这个领域的基础知识，但期望进入此领域的科学家们的参考书。目前在此领域的研究可能会为新的科学探索提出一定的建议。

本书的第 1～4 章涉及了光的性质，支配其与物质相互作用的原理、形成过程、电子结构、产生性质、化学反应，以及激发态的辐射和非辐射衰变等基础概念。每个概念都用比较重要类型的分子进行了参考解释。强调了与基态相比，具有特殊光物理、光化学性能的激发态是一种新的化学物质，从而使得光化学在化学领域中处于一个新的高度。

本书的第 5 章将上述概念拓展到了超分子(多元)体系，并在此体系的结构组织与各组件间的相互作用中扮演了基础角色。第 6 章介绍了有关光化学与光物理中能量转化和光致电子转移两个重要过程的基本概念与理论方法。第 7 章涉及有机光化学，解释了各大有机化合物家族的主要反应类型。第 8 章主要讲解了金属配合物的光化学和光物理，并强调这些化合物中一部分的优异的发光性能。第 9 章描述了光化学与光物理之间的关系，以及分子的电化学性质，并展示这些性能在光与化学能之间转换的应用。第 10 章对于光驱动的分子机器和器件进行了讨论，还提及了光与分子间读写、擦除信息的联系与其在分子逻辑门中的应用。并描述了多种基于能量转换、光致电子转移、光致异构化的分子机器(例如：电线、开关、伸长导线、捕光天线)，以及重要的光驱动分子器件(例如：线性和旋转型马达)。第 11 章阐述了自然光合成中的光化学和光物理过程，并着重介绍了关于光合成中的水解过程和这些过程在人工光合成中的发展。第 12 章提供了光化学与光物理实验中所涉及的器件、技术、方法和参考数据，以此避免产生错误或误解。

第 13～16 章介绍了一些大家关注的热点话题。第 13 章举例介绍了光和人们生活之间的联系，讲解了从可见光开始，到暴露在紫外线中产生的伤害，光学治疗

中的优势，环保过程的光催化，生物分子的荧光标记以及生物发光过程。第 14 章介绍了各种各样有关光化学与光物理的技术应用，包括：光致变色材料，发光传感器（例如：在风洞、温度感测器、血液样本分析、爆破物检测、化学毒剂等多个领域中的应用），光学增白剂，大气光化学，太阳能电池（最大电压、振荡器、染料敏化太阳能电池），电致发光材料（发光二极管、有机发光二极管、光能转换器），聚合物与光相互作用的应用（例如：光降解、光老化、光刻蚀技术、立体光刻蚀技术），工业产品的光化学合成。第 15 章指出将光作为绿色化学合成中的理想试剂，并讲解在实验操作及实际应用中运用光的优势进行均相或多相间的光催化过程，例如污染整治过程。

在对光化学与光物理的基本概念以及其重要的自然与人工过程进行介绍之后，在第 16 章中，我们在近期众多的文献报道中为读者挑选介绍了 10 条能代表前沿方向的话题。对于这些例子的选择，不仅在于其内在价值，还由于其对光化学与光物理之间基础内容的指导意义。

在一些章节中，对于特别讨论的额外信息，将在文章中以列表的形式展现。本书的一个重要特征就是对内容的解释浅显易懂。本书也引用了近期报道的一些文章（截止到 2013 年年中）。

在最后，我们想对科学、社会以及我们所生活的地球表达一些感想，包括对自然资源的快速消耗[1]、气候变化[2]、能源危机[3]、环境恶化[4-6]等问题的关心。到现在，人类已经从地球上开采了大量的资源[7]，我们需要扭转这个趋势[8]，并创造新资源。总体来说，我们对丰富、取之不尽、持续的太阳能是能够利用的。从海水和大气的基本组成来看（氮、氧、二氧化碳），我们可以通过阳光来制造生活所需的燃料、电力、纯净水、聚合物、食物以及其他东西[9]，在这些方面光化学与光物理便可以帮助我们。人类的后代也许能够通过智慧获得资源偿还给地球。但我们不能忘记，在不同国家内部或者国与国之间持续增长的差距下引起的社会不可持续性，是比生态不可持续性更影响我们生活的因素。确实，科学是有利于人类的，但是仅有科学和技术是不能将人类带向一个公正、公开、负责、友好、团结、和平的社会的。有责任心的科学家在对新科学技术进行创造的同时，也应该扮演好一个有知识、有道德的好公民[10]。他们需要教学生什么是科学，也要教什么科学是有价值的。正如爱因斯坦所说："对人类自身及其命运的关注，必须始终成为所有技术努力的主要目标……永远不要忘记将其展示在你的图表和方程式中。"无论可预见的科技发展如何，我们都需要科学家将科学技术运用于和平而不是战争，用于减少贫困而不是维持特权，用于保护而不是破坏我们赖以生存的地球。

## 参考文献[①]

1. Global Footprint Network (2011) Annual Report 2011, *http://www.footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/annual_report_2011/* (accessed 23 September 2013).
2. IPCC (2007) Fourth Assessment Report: Climate Change (the next report will appear at the end of 2014), *http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml#.UeG7z5tvbpA* (accessed 23 September 2013).
3. Armaroli, N. and Balzani, V. (2011) *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
4. Wilson, E.O. (2006) *The Creation: An Appeal to Save Life on Earth*, Norton, New York.
5. Brown, L.R. (2011) *World on the Edge: How to Prevent Environmental and Economic Collapse*, Norton, New York.
6. Ehrlich, P.R. and Ehrlich, A.H. (2013) Can a collapse of global civilization be avoided? *Proc. R. Soc. B*, **280**, 20122845.
7. Krausmann, F., Erb, K.-H., Gingrich, S., Haberl, H., Bondeau, A., Gaube, V., Lauk, C., Plutzar, C., and Searchinger, T.D. (2013) Global human appropriation of net primary production doubled in the 20th century. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **110**, 10324–9.
8. Roberts, L., Stone, R., and Sugden, A. (2009) The rise of restoration ecology. *Science*, **325**, 555.
9. Gray, H.B. (2009) Powering the planet with solar fuel. *Nat. Chem.*, **1**, 7.
10. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) The role of science in our time, in *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

---

① 本书参考文献沿用原著格式录入。

# 致　谢

1675年，在艾萨克·牛顿(Isaac Newton)给虎克(Hooke)的一封信中写道："如果我看得更远，那是因为我站在巨人的肩膀上。"这句格言适用于任何科学论文，对一本科学书籍来说更是如此。所以，首先我们要感谢那些数以千计的论文作者，他们的论文使得我们对本书中试图阐述和讨论的话题有了更深入的理解。我们同样感谢在国际会议和一些其他场合遇到的同事，他们启发性的讨论帮助我们更好地关注光化学和光物理在现代科学技术中所扮演的基础角色。

我们非常感谢博洛尼亚大学"Giacomo Ciamician"化学系光化学研究组的所有成员，感谢他们数年来在研究活动中的日常讨论。我们衷心感谢蒙特利尔市康科迪亚大学的 Nick Serpone 教授，感谢其对所有手稿的仔细阅读，并纠正错误，为文章润色，还提出许多改善精确度和清晰度的高明建议。同样感谢我们的同事 Luca Moggi、Alberto Credi、Giacomo Bergamini、Serena Silvi、Giorgio Orlandi、Fabrizia Negri，来自博洛尼亚大学的博士生 Massimo Sgarzi、Nicola Armaroli、Lucia Flamigni、Ilse Manet、Sandra Monti(ISOF 研究机构，CNR，博洛尼亚)，来自费拉拉大学的 Maria Teresa Indelli 和 Franco Scandola，来自帕维亚大学的 Angelo Albini 和 Maurizio Fagnoni，来自墨西拿大学的 Sebastiano Campagna，以及来自贝尔法斯特大学的 A. Prasanna de Silva。他们阅读了手稿的部分章节，修正错误并且在不同程度上提出了改善建议。

最后，还要感谢我们大学数年来参加光化学和光物理课程的学生们。他们用有意义的问题和指导性的意见极大地帮助我们完善了想法，改进了教学。

Vincenzo Balzani

Paola Ceroni

Alberto Juris

博洛尼亚，2013年9月

# 缩略词列表

| | | |
|---|---|---|
| acac | acetylacetonate ion | 乙酰丙酮离子 |
| AO | atomic orbital | 原子轨道 |
| biq | 2,2′- biquinoline | 2,2′-喹啉 |
| BO | Born-Oppenheimer approximation | 玻恩-奥本海默近似 |
| bpy | 2,2′- bipyridine | 2,2′-联吡啶 |
| bpym | 2,2′- bipyrimidine | 2,2′-联嘧啶 |
| bpz | 2,2′- bipyrazine | 2,2′-联吡嗪 |
| CB | conduction band | 导带 |
| CCD | charge-coupled device | 电荷耦合器件 |
| CT | charge transfer | 电荷转移 |
| CTTS | charge-transfer-to-solvent transitions | 电荷向溶剂的转移 |
| DFT | density functional theory | 密度泛函理论 |
| 4,4′- dm-bpy | 4,4′- dimethyl - 2,2′- bipyridine | 4,4′-二甲基- 2,2′-联吡啶 |
| 4,4′- dph-bpy | 4,4′- diphenyl - 2,2′- bipyridine | 4,4′-二苯基- 2,2′-联吡啶 |
| dmphen | 2,9 - dimethyl - 1,10 - phenanthroline | 2,9 -二甲基- 1,10 -邻菲咯啉 |
| dpp | 2,9 - diphenyl - 1,10 - phenanthroline | 2,9 -二苯基- 1,10 -邻菲咯啉 |
| DSSC | dye-sensitized solar cells | 染料敏化太阳电池 |
| en | ethylenediamine | 乙二胺 |
| FCS | fluorescence correlation spectroscopy | 荧光关联谱 |
| gly | glycine | 甘氨酸 |
| HOMO | higher occupied molecular orbital | 最高占据分子轨道 |
| i-biq | 3,3′- biisoquinoline | 3,3′-二异喹啉 |
| ic | internal conversion | 内转换 |
| isc | intersystem crossing | 系间穿越 |
| ITO | indium tin oxide | 氧化铟锡 |
| LC | ligand-centered | 配位中心 |
| LCAO | linear combinations of atomic orbitals | 原子轨道的线性组合 |
| LEC | light-emitting electrochemical cell | 发光电化学元件 |
| LED | light-emitting diode | 发光二极管 |
| LMCT | ligand-to-metal charge-transfer | 配体到金属的电荷转移 |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital | 最低未占分子轨道 |

| | | |
|---|---|---|
| MC | metal-centered | 金属中心 |
| MLCT | metal-to-ligand charge-transfer | 金属配位电荷转移 |
| MO | molecular orbital | 分子轨道 |
| NHE | normal hydrogen electrode | 标准氢电极 |
| NIR | near-infrared | 近红外 |
| NLC | nonlinear crystal | 非线性晶体 |
| OEP | octaethylporphyrin | 八乙基卟吩 |
| OLED | organic light-emitting diode | 有机发光二极管 |
| OPA | optical parametric amplifier | 光参数放大器 |
| OSC | organic solar cells | 有机太阳电池 |
| PCET | proton-coupled electron transfer | 质子耦合电子转移 |
| PET | photoinduced electron-transfer | 光致电子转移 |
| PES | potential energy surface | 势能面 |
| phen | 1,10 - phenanthroline | 1,10-菲咯啉 |
| phq | 2 - phenylquinolyl | 2-苯基喹啉 |
| PM | photomultiplier | 光电倍增管 |
| ppy | 2 - phenylpyridyl | 2-苯基吡啶 |
| pq | 2 -(2 - pyridyl)-quinoline | 2-(2-吡啶)-喹啉 |
| PS | photosensitizer | 光敏化剂 |
| PV | photovoltaic | 光伏效应 |
| QD | quantum dot | 量子点 |
| SCE | saturated calomel electrode | 饱和甘汞电极 |
| SCO | spin crossover | 自旋交叉 |
| sep | 1,3,6,8,10,13,16,19 - octaazabicyclo [6.6.6]eicosane | 1,3,6,8,10,13,16,19-辛氮杂双环[6.6.6]二十烷 |
| SMS | single-molecule spectroscopy | 单分子光谱 |
| thpy | 2 -(2′- thienyl)pyridyl | 2-(2′-噻吩)吡啶 |
| TICT | twisted intramolecular charge transfer | 分子内扭转电荷转移 |
| T. M. | transition moment | 跃迁矩 |
| TPP | tetrakis(phenyl)porphyrin | 四苯基卟啉 |
| Tpy | 2,2′: 6′,2″- terpyridine | 2,2′: 6′,2″-三联吡啶 |
| VB | valence band | 价带 |
| v. r. | vibrational relaxation | 振动弛豫 |
| YAG | yttrium aluminum garnet | 钇铝石榴石 |

# 目　录

# 专栏索引

# 1 简 介

[1] ①

## 1.1 科学技术中的光化学和光物理

光化学和光物理与人类的发展、环境的变化息息相关。万物出现伊始，地球上就不仅仅发生化学过程，太阳光也发挥着重要作用，光化学由此产生。首先，太阳光引发简单的光化学反应，地球大气中的原始成分生成有机分子；随后，简单细胞成为自养型生物，生命存在有了必要条件，化石燃料中储存了太阳能，人类也拥有了几乎所有食材，使这一切成为可能的是一系列错综复杂的光化学和光物理过程，现在被称为光合成。

然而，从人类生活的角度来看，光化学不仅仅是使用光能的途径，更可用来感测环境（景象）、损伤细胞和修复受损细胞，还是昼夜和四季的时间指标。光化学也决定了宇宙空间物质和大气污染物的组成。在自然界中也发生着光物理过程。如果太阳光被完全吸收或完全反射，世界就会黯淡无光，生物体也不会发光，我们无法欣赏萤火虫和其他美丽的景色。

每个自然过程都激发了我们对光化学和光物理的充足兴趣。从人工的角度来讲，光化学和光物理也尤为重要，对包括纳米技术在内的化学、物理、生物、医药科学与技术的影响越来越深远。光化学主要应用于生产聚合印刷板、印刷电路、紫外表面涂层，以及印刷油墨的固化、实验室和工厂合成昂贵的化学物质。光化学和光物理概念是在以下重要应用的基础上发展起来的，如保护染料和塑料（也包括皮肤）免受阳光损伤，净化废水，设计合成各种用于传感（风画廊、证券、荧光增白剂、污染物探测器、显示器件、分子开关、分子逻辑门、生物芯片、细胞特性与功能）的荧光物质，生产用于眼镜、时装、光学存储器的光致变色材料、激光器件、光驱动的分子机器。其他有趣的领域包括光医学、多光子过程、太阳能绿色合成、分子光伏和光解水的太阳能转换。在本书的后续章节将会讨论这些及其他议题。 [2]

## 1.2 发展历史

人工光化学反应的发现始于人类对化学的研究。然而，大多数发现在当时是偶然且无法解释的。1777 年瑞典科学家 Carl W. Scheele 完成了第一个人工光化学反应，他发现紫外光对黑暗环境中的氯化银最有效。在 1817 年，Theodor von

---

① 边栏数字为原版图书页码，与索引中的页码对应。

Grotthuss 建立了只有被吸收的光才可以产生光化学变化的原则。但直到 1841 年,John W. Draper 重新提及这个第一个光化学普遍适用的原则,人们才开始重视它,现在被称为 Grotthuss - Draper 定律。

光化学是从经验中得到的,现代物理学认为光是不连续的量子,称为光子,能够辐射出与光频率成正比的能量,由原子或分子捕获光子而吸收该能量。基于这个概念,Johannes Stark 和 Albert Einstein 在 1908—1913 年独立研究出光等值定律,主要阐述了被分解的分子数与被吸收的光子数是相等的,即 1∶1 等值分布。然而,实验中并未发现这个 1∶1 的比率,这说明 Stark - Einstein 定律不足以表征光化学过程,吸收光子后有其他过程发生。因此,光引发反应(光化学初始阶段)与任何后续化学反应(光化学二次阶段)是有区别的。在某些情况下,这些二次反应可以通过链锁机制进行,这也解释了为什么一个光子可以分解大量分子。

在光碎片化反应中,被分解的分子数比吸收光子数少,一个明显的原因就是初产物的高效重组。人们很快认识到,甚至是对于其他类型的光反应,如光异构化,参与反应的分子数比吸收光子的分子数少得多。因此,吸收光子是引发光反应的必要条件而不是充分条件,且分子可以利用光能发生其他变化。人们还发现了光物理过程,即在某些情况下光致激发并不能引发反应但可以引发光发射,而在其他条件下却没有发现发生化学变化或光激发。

3

阻碍 20 世纪前二十年光化学发展的一个重要因素是没有足够强的光源和分析技术。事实上,早期的研究人员,如巴黎的 Lemoine[1] 和博洛尼亚的 Ciamician[2],使用的唯一光源是太阳光(见专栏 11.1)。

第一次世界大战之后,光化学成为物理化学家的“宠儿”,他们对气相小分子的光解尤为感兴趣,并逐渐认识到电子激发态衰变的光化学和光物理过程存在竞争。1930—1950 年,分子轨道理论的发展解释了有机分子电子吸收光谱和一系列相关分子吸收光子的合理性[3,4]。多年后,金属配合物的吸收和发射光谱得到了解释。从 1960 年开始,先后出现了有机分子[5-7]和金属配合物[8]电子激发态反应活性的概念,其结构和光化学反应活性、光致发光之间的关系也得到发展。几年之内,光化学和光物理学之间建立了紧密关系[9-13]。越来越多的人认为光化学(普遍认为包括光物理学)是化学独特的分支,因为它与新的电子种类——电子激发态有关,而与分子基态无关。重点光化学实验、高端光谱技术以及计算机技术开始被用于表征分子多个能级的电子激发态。在 1990 年前后,科研工作者开始研究超分子[14]和光化学,光物理学开始在有机化学[15,16]和新型科技创新如分子水平的信息处理[17]、分子机器[18]的制造中扮演重要角色。近年来,科技的巨大发展使得在单分子水平和测不准原理所允许的短时间内研究光化学和光物理特性成为可能(见第 12 章)。

## 1.3 化学和物理的一个新维度

带有一定能量的光子能够激发分子从基态跃迁到电子激发态(后续简称为激

发态,用*标记,如图1.1所示)。

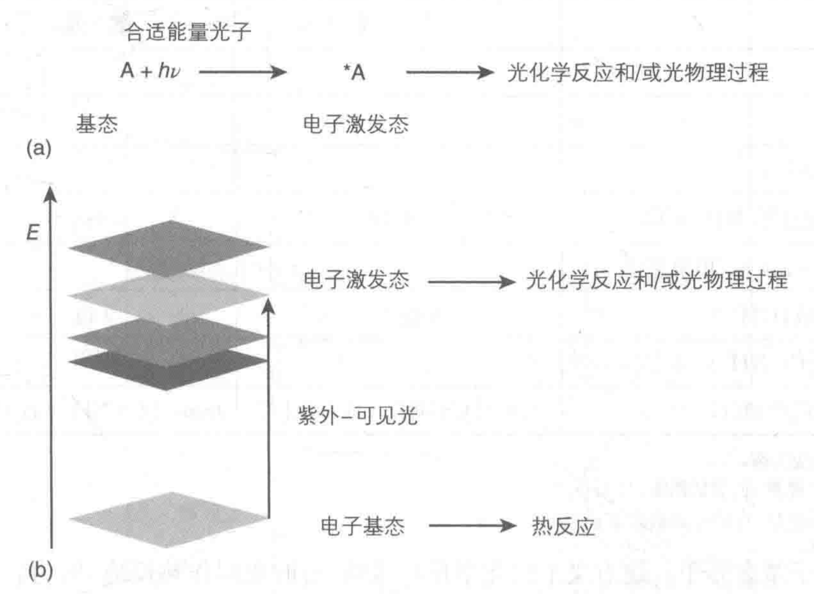



**图1.1** (a) 一定能量的光子激发分子从基态跃迁到有其化学和物理特性的激发态,之后激发态通过化学反应或辐射或非辐射光物理过程而失活;(b) 因为每个分子只有一个基态和许多不同激发态,所以光激发开辟了化学和物理的新维度

光激发引起了分子电子结构的改变,所以每种激发态的电子结构都与其基态不同。分子的化学和物理性质取决于其电子结构,因此每个激发态都有各自的化学和物理性质。大量的实验数据和理论研究表明事实确实如此,如表1.1所示。

4

5

**表1.1 分子的某些基态和激发态性质的比较**

| | 基 态 | 激 发 态 |
|---|---|---|
| 氢氰酸[a] | | |
| H—C键距/pm | 106 | 114 |
| C—N键距/pm | 116 | 130 |
| 键角/° | 180 | 125 |
| 甲醛[b] | | |
| 几何结构 | 平面 | 锥体 |
| 4-氨基-4′-硝基联苯[c] | | |
| 偶极矩/D① | 5 | 16 |

① 1 D=3.335 64×10$^{-30}$ C·m,译者注。

续 表

| | 基 态 | 激 发 态 |
|---|---|---|
| 苯酚[c] | | |
| $pK_a$ | 10 | 4 |
| $[Ru(bpy)_3]^{2+}$[b] | | |
| 还原电位(V,参比 SCE) | −1.28 | +0.84 |
| 1-硝基-3,4-二甲氧基苯[c] | | |
| 亲核进攻($OH^-$) | 4 位 | 3 位 |
| *trans*-$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^{+}$[c] | | |
| 配体取代产物($H_2O$) | *trans*-$[Cr(NH_3)(H_2O)Cl]^{2+}$ | *trans*-$[Cr(NH_3)(H_2O)Cl]^{2+}$ |

[a] $^1A''$激发态,
[b] 最低能量,自旋禁阻激发态;
[c] 最低能量,自旋允许激发态。

分子基态属于传统意义上的化学反应范畴,有时也叫作热反应,因为它们需要热才能发生;基态也影响吸收光谱,也就是对颜色有影响。激发态影响失活过程,这个过程可以是自然界的化学过程(光化学反应)或涉及辐射(发光)或非辐射的能量损失过程。因此,光激发开辟了化学和物理的新维度。对于化学,激发态可以用不同于基态的方式发生反应。对于物理,是因为每个激发态不仅有其自身的吸收光谱(颜色),也会被其自身的包括光激发的光物理过程去活化。光与物质之间的相互作用伴随着光化学(光引发的化学反应)和光物理(激发和失活过程,有或无光激发)过程。我们将在 4.1 节进一步讨论把激发态当作是一个新分子。在进一步研究光化学和光物理之前,有必要首先研究光的本质。

## 1.4 光的本质

在波模型中,电磁辐射的特征是波长 $\lambda$、频率 $\nu$、速度 $c$。这三个性质之间的关系式为:

$$\lambda\nu = c \tag{1.1}$$

$c$ 是一个常数(真空中为 $2.998\times10^8\ m\cdot s^{-1}$),而 $\lambda$ 和 $\nu$ 的值是个范围,如图 1.2 所示。$\lambda$ 和 $\nu$ 的国际标准单位分别是米(m)和赫兹(Hz)。在某些情况下,波数 $\nu$(定义为每厘米波的数量)也被用作表征电磁辐射。电磁光谱根据波长(或频率,或波数)的不同,包括从 $\gamma$ 射线到微波的各种波谱。涉及激发态的光化学和光物理过程时,光这个词被定义为能够引起电子跃迁或分子电子失活的电磁辐射,这就意味着电磁光谱从 200 nm 到 1 000 nm(从 $1.5\times10^{15}$ Hz 到 $3\times10^{14}$ Hz 或从 $5\times10^4\ cm^{-1}$ 到 $1\times10^4\ cm^{-1}$),包括近紫外、可见和近红外区域(如图 1.2 所示)。

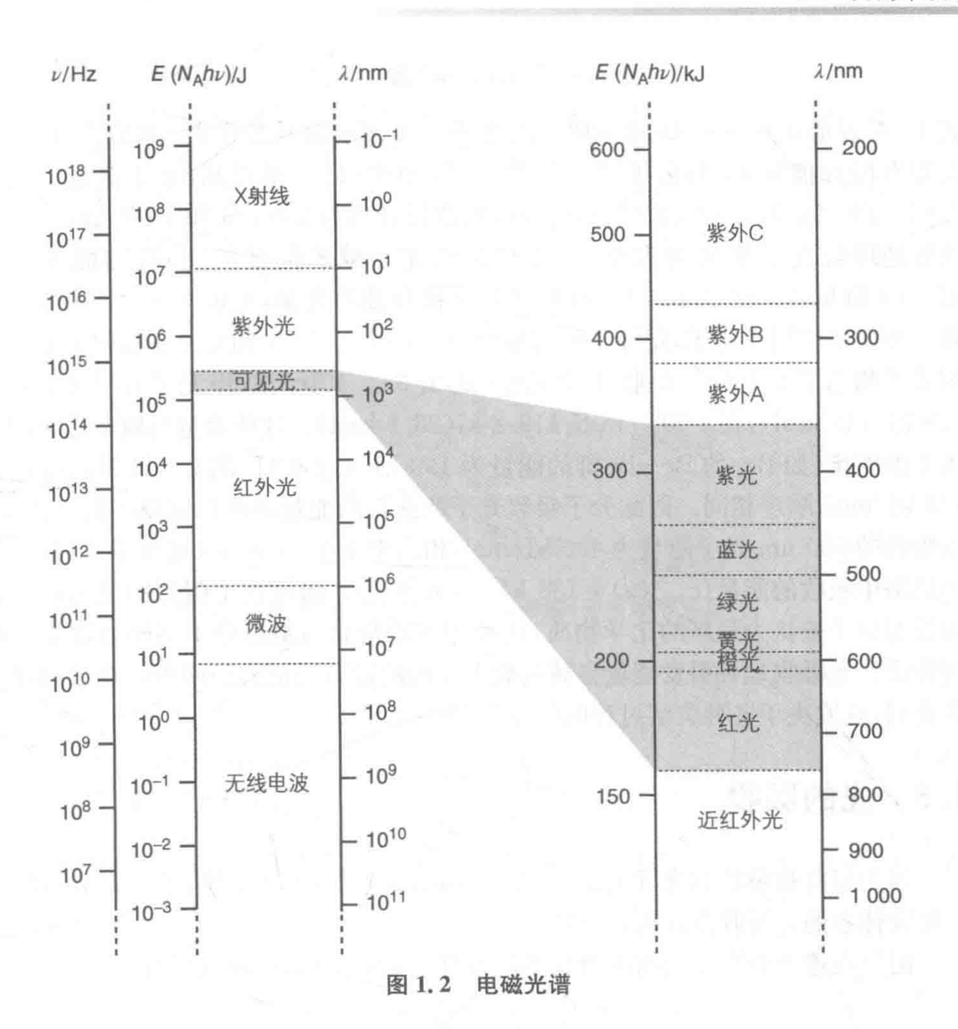



图 1.2 电磁光谱

6

在量子论中,一束辐射被认为是一连串光子或量子。每个光子有其特定的能量 $E$,与频率 $\nu$ 的关系为:

$$E = h\nu \tag{1.2}$$

式中,$h$ 是普朗克常数($6.63\times10^{-34}$ J·s)。由光子组成的光束对于光化学和光物理学很重要。同时光子也是能量子和信息位。生物界的两种重要光化学过程都是双重光本质的形象例子:光合作用和视觉。所有与光和物质间相互作用有关的自然现象、光化学和光物理的大量应用,从根本上讲,都可以追溯到光子的这两个方面。

7

光与分子体系之间的作用通常是一个分子与一个光子之间的作用①,这已经在图 1.1(a)中展示,按图示用一般形式表示如下:

① 在特定的实验条件下,会发生多光子化过程(3.1),这扩展了包括一个光子、一种吸收、一个激发态和一种结果的最简单的光化学范畴。

$$A + h\nu \rightarrow {}^{*}A \tag{1.3}$$

式中,A 表示基态分子,$h\nu$ 表示吸收的光子,$^{*}A$ 表示激发态分子。激发态分子$^{*}A$ 是带有附加能量 $h\nu$ 的分子 A。从式(1.1)和式(1.2)中可知,光子能量分别为 $9.95\times10^{-19}$ J 和 $1.99\times10^{-19}$ J,对应的光波长分别为 200 nm 和 1 000 nm。为了更好地理解光子能量的大小,可以将其与化学键的能量相比较,键能通常用 kJ/mol 和 kcal/mol 表示。1 mol 物质是阿伏伽德罗常量,$6.02\times10^{23}$。我们可以将物质的量应用于光子,定义 1 爱因斯坦为 1 mol 光子。1 mol 分子吸收 1 爱因斯坦光子相当于 1 个分子吸收 1 个光子(式 1.3)。1 爱因斯坦光子在 200 nm 是 599 kJ(143 kcal),在 1 000 nm 是 119.8 kJ(28.6 kcal)。这些能量与破坏化学键所需要的能量(如 $Br_2$ 的 Br—Br 键的能量为 190 kJ/mol,$CH_4$ 的 C—H 键的能量为 416 kJ/mol)顺序相同。因此分子吸收光子所获得的能量不可以忽略不计。例如,萘吸收的 300 nm 光子能量为 400 kJ/mol,相当于萘在 3 000 K(见参考文献[16])的热浴中吸收的能量($c_{p,m}(g)=136\ kJ^{-1}\cdot mol^{-1}$)。出现这个附加能量的原因是激发态分子被认为是新的化学物质,这种物质通常有与基态分子不同的化学和物理性质。光吸收是否引发能量参数基础上预期的键断裂是另一回事。在后面我们将看到,这取决于各种失活过程间的竞争,见 1.6 节。

## 1.5 光的吸收

因为只有被吸收的光才有效(适用 Grotthuss - Draper 定律,见 1.2 节),所以所研究体系的光吸收方式极其重要。

溶解在透明介质中的物质吸收单色光符合 Beer - Lambert 定律:

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon bc} \tag{1.4}$$

式中,$I$ 为出射光强度,$I_0$ 为入射光强度,$\varepsilon$ 为摩尔吸光系数($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)①,$b$ 为光程(cm),$c$ 为溶液物质的量浓度。注意,有时使用自然对数。



通常用分光光度计测吸光度:

$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon bc \tag{1.5}$$

式中,摩尔吸光系数 $\varepsilon$ 表示物质吸光能力的强弱,取决于入射光的波长。

## 1.6 量子产率、效率、激发态反应性

对于一个给定的反应,测定分子基态反应性的唯一重要方法是测定速率常数或特定反应速率。对于激发态分子,在多个过程间存在竞争且只能通过测定相关

① M 为 $mol\cdot L^{-1}$。——译者注

数据间接获得速率常数时不适用，而在其他情况下适用。

假定单分子化学过程(速率常数 $k_p$)、辐射($k_r$)、非辐射($k_{nr}$)物理过程(图 1.3)间存在竞争导致激发态失活，由最简单最普遍的式(1.3)(一个分子吸收一个光子)可以得到光激发的定量结果。光与物质、光化学(光引发的化学反应)与光物理(光激发、辐射和非辐射失活过程)间的相互作用是错综复杂的。

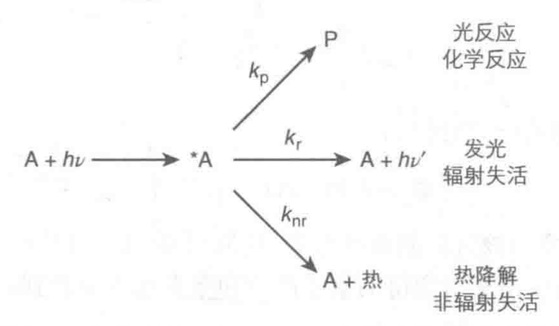



**图 1.3　光-物质相互作用的重要步骤(更多细节见正文)**

图 1.3 为整个一级动力学中激发态的衰变过程，由式(1.6)给出其寿命 $\tau(^*A)$：

$$\tau(^*A)=\frac{1}{k_p+k_r+k_{nr}}=\frac{1}{\sum_j k_j} \tag{1.6}$$

失活的可能性与其相关速率有关。每个过程的 $^*A$ 激发态、效率 $\eta_i(^*A)$之间的关系如下：

$$\eta_i(^*A)=\frac{k_i}{\sum_j k_j}=k_i\tau(^*A) \tag{1.7}$$

每个最初吸收光子、最后分子消失或失活回到基态的过程(图 1.3)都被称为一个初级过程。初级过程的量子产率($\Phi_i$)定义如下：

$$\Phi_i=\frac{\text{吸收光子的分子数}}{\text{反应物吸收光子数}} \tag{1.8}$$

两个数量在相同时间间隔内测定。假设持续照射后激发态浓度达到固定值，则对于图 1.3 的体系：



$$\frac{d[^*A]}{dt}=I_m-k_p[^*A]-k_r[^*A]-k_{nr}[^*A]=0 \tag{1.9}$$

$I_m$ 表示在单位时间单位体积内，反应物吸收光子的平均数量。

$$I_m=(k_p+k_r+k_{nr})[^*A] \tag{1.10}$$

$$\Phi_{p}=\frac{k_{p}[^{*}A]}{I_{m}}=\frac{k_{p}}{k_{p}+k_{r}+k_{nr}} \tag{1.11}$$

一般来说，如果经照射间接得到的激发态$^{*}$A 发生 $n$ 个初级过程，特定过程 $i$ 的量子产率是该过程的速率常数与 $n$ 个过程速率常数和的比值：

$$\Phi_{i}=\frac{k_{i}}{\sum_{j}k_{j}} \tag{1.12}$$

由式(1.11)和式(1.12)得到

$$\Phi_{i}=k_{i}\tau(^{*}A)=\eta_{i}(^{*}A) \tag{1.13}$$

因此，量子产率与该过程的效率有关，其值为 0～1。从式(1.3)也可以知道过程 $i$ 的速率常数可以由实验测得的量子产率和激发态寿命得到：

$$k_{i}=\frac{\Phi_{i}}{\tau(^{*}A)} \tag{1.14}$$

从式(1.14)可以清楚看到，如果一系列光反应量子产率相同，激发态的速率常数不一定相同。

如果初级化学过程产物有辐射或不稳定，就可能发生二级热力学反应。在这种情况下，实验测得的量子产率(整个过程的量子产率)可能比初级量子产率高(链反应)，也可能低(笼效应或其他反应)。

10

寿命表示分子数减少到初始值的 $1/e$ 所用的时间，由实验测得，它与跃迁到激发态的分子数成正比(见 12.3.2 节)。

计算量子产率需要测量两个数据[式(1.8)]，即反应物(或产物，图 1.3 中的 P 或 $h\nu'$)浓度的改变量和反应物吸收的光子数。应该指出，由于光吸收波长不同，不同分子激发态具有特殊属性，要用单色(或至少接近于单色)光才能获得可靠的量子产率值。

## 参考文献


1. Lemoine, G. (1895) Etudes quantitatives sur l'action chimique de la lumière pour la décomposition mutuelle de l'acide oxalique et du chlorure ferrique. *Ann. Chim. Phys. (Paris)*, **VI**, 433–540.
2. Ciamician, G. (1908) Sur les actions chimiques de la lumière. *Bull. Soc. Chim. Fr. IV*, **3**, i–xxvii.
3. Bowen, E.J. (1946) *The Chemical Aspects of Light*, Clarendon Press, Oxford.
4. Jaffé, H.H. and Orchin, M. (1962) *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
5. Turro, N.J. (1965) *Molecular Photochemistry*, Benjamin, New York.
6. Calvert, J.G. and Pitts, J.N. Jr., (1966) *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
7. Parker, C.A. (1968) *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam.
8. Balzani, V. and Carassiti, V. (1970) *Pho-*

*tochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London.
9. Simons, J.P. (1971) *Photochemistry and Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London.
10. Porter, G.B., Balzani, V., and Moggi, L. (1974) Primary processes and energy transfer: consistent terms and definitions. *Adv. Photochem.*, **9**, 147–196.
11. Barltrop, J.A. and Coyle, J.D. (1975) *Principles of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
12. Suppan, P. (1994) *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
13. Wayne, C.E. and Wayne, R.P. (1996) *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford.
14. Balzani, V. and Scandola, F. (1991) *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, New York.
15. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito.
16. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
17. De Silva, A.P. (2013) *Molecular Logic-Based Computation*, RSC Publishing, Cambridge.
18. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

11

# 2 基本分子轨道理论

## 2.1 引言

本章将会讲解基本的原子轨道(AO)、分子轨道(MO)理论以及群论等相关内容,以便理解原子或分子的能级图(状态图)是如何得到的。量子力学理论不会深入讨论,读者可以自行查阅参考文献[1-6]。

## 2.2 氢原子

在量子力学中,粒子的状态可以用薛定谔方程来描述:

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

$H$ 为能量算符或哈密顿算符,是粒子动能和势能的总和。由式(2.2)给出:

$$H = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(x,\ y,\ z) \tag{2.2}$$

该方程表示的是一个单值、连续、有限波幅条件下的驻波,只有在定态系统下才可能有一定的解。每个波函数 $\Psi_i$ 都描述了定态时的总能量 $E_i$。

氢原子(球对称体系)中电子束缚的薛定谔方程的解即为其定态下的波函数。因此:

$$\Psi_{n,\,l,\,m_l}(r,\ \theta,\ \varphi) = \frac{1}{r}R_{n,\,l}(r)Y_{l,\,m_l}(\theta,\ \varphi) \tag{2.3}$$

式中,$r$、$\theta$、$\varphi$ 表示将原子核置于原点时电子的极坐标,$n$、$l$、$m_l$ 指的是3个积分量子数(反映3个空间维度)。波函数也被称为电子轨道,定义了束缚电子运动的空间区域。$R(r)$ 表示径向波函数,反映电子与原子核的平均距离。$Y(\theta,\ \varphi)$ 是一个球函数,决定了波动方程的角向量。主量子数 $n$ 的取值范围为 $n > 0$,反映的能量关系式为:

12

$$E_n \propto \frac{-1}{n^2} \tag{2.4}$$

该式表明能量与 $l$ 以及 $m_l$ 的值无关。①

---

① 相对论修正分裂了具有相同 $n$ 值但不同 $l$ 值能级的简并。

量子数 $l$ 决定了电子相对于原子核的轨道角动量，即$\hbar\sqrt{l(l+1)}$。它描述了轨道的形状，取值范围为 $0 \leqslant l \leqslant (n-1)$。电子的角动量产生磁矩 $\mu$，$\mu = (e\hbar / 2mc)\sqrt{l(l+1)}$，$e$ 为电子的电荷数。它在磁场中的方向取决于磁量子数 $m_l$，磁量子数 $m_l$ 的取值范围是 $-l \leqslant m_l \leqslant l$。而磁矩在磁场方向上的分量则由方程 $m_l e\hbar/2mc \equiv m_l \mu_B$（其中 $e\hbar/2mc$ 为单元磁矩，也称为玻尔磁子 $\mu_B$）决定。

薛定谔方程的解为一组相互标准正交化的波函数 $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$。因此电子都有一定的概率存在于任一特定的状态中，但不能同时处于其他的状态。

第四个量子数 $s$ 与电子的自旋角动量$\hbar\sqrt{s(s+1)}$ 有关。对于单电子而言，$s$ 只有 2 个值：$m_s = \pm\frac{1}{2}$（即自旋方向只有“上”和“下”），并且自旋函数也是标准正交化的。

对于电子 1，当旋转角为 $\alpha$ 时其完整波函数可以表述为：

$$\Psi(1) = \phi(1)\alpha(1) \tag{2.5}$$

$l=0,1,2,3,\cdots$ 分别对应 $s$，$p$，$d$，$f$，$\cdots$ 轨道波函数。其中 $s$ 轨道是球对称的，其他轨道则都有特定的角方向和空间取向，如图 2.1 所示。

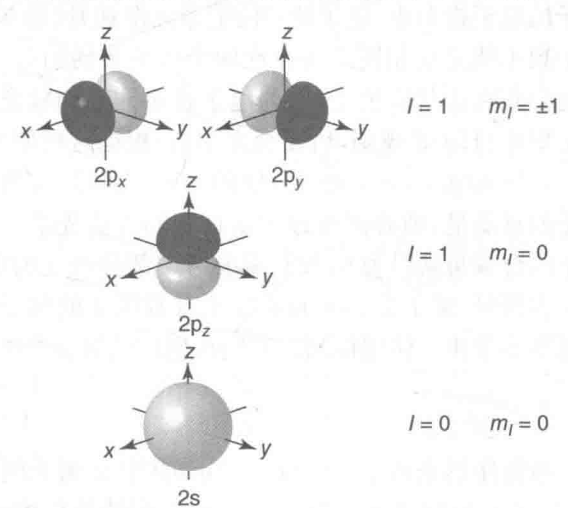



**图 2.1 直角坐标系下 s、p 原子轨道图（d 轨道参见图 2.23）**

当 $n=1$，$l=0$ 和 $m_l=0$ 时，只存在一种轨道结果，即 1s 轨道。当 $n=2$ 时，则有 $l=m_l=0$ 或 $l=1$，$m_l=0$，$\pm1$ 两种情况。第一种情况的轨道叫 2s 轨道，第二种情况则产生了 3 个简并轨道 $2p_{+1}$、$2p_0$ 和 $2p_{-1}$。把原子核放在直角坐标系的原点，则这三个轨道又可称为 $2p_x$、$2p_y$ 和 $2p_z$。当 $n=3$ 时，则有 5 个 3d 简并轨道、3 个 3p 简并轨道和 1 个 3s 轨道，等等。这些简并轨道以及 $l=0$ 时的单轨道也被称为电子层。对于一个给定的角量子数 $l$，特征函数的符号将会变更 $l$ 次。因此，d 轨道在通过原点处有 2 个节面，p 轨道有 1 个，s 轨道则没有节面。如果波函数经

对称中心，符号发生改变（即关于中心反对称），我们则称之为非偶态（ungerade），

13 用 u 表示；反之，则称之为偶态（gerade），用 g 表示。奇数项轨道（$l=1,3,\cdots$）具有 u 对称性，而偶数项轨道（$l=0,2,\cdots$）则具有 g 对称性。在 2.7.1 节我们将了解到，轨道对称性在决定光谱转换以及电子激发态寿命时起着非常重要的作用。

## 2.3 多电子原子

在单电子原子中，量子数 $n$，$l$，$m_l$ 和 $m_s$ 决定了原子的电子态。而在多电子原子中，哈密顿算符中加入了电子排斥能，静电场的径向对称性将消失，薛定谔方程只存在可能的近似解，但二者的性质和量子数并没有发生变化[3]。在“有效”势能项中引入电子间排斥力即可得到“单电子”薛定谔方程，该方程描述的是一个给定电子独立于其他电子位置时的运动轨迹，其结果是对准确解的一种近似，故能被用来描述电子的运动状态。一个完整的波函数方程还要包含电子的自旋并满足泡利不相容原理，即在已占轨道上的两个电子自旋方向必须相反。换言之，在一个单原子中，两个电子的四个量子数不能同时相同，所以当 $n$、$l$ 和 $m_l$ 相同时，它们的自旋方向必须相反。

在多电子原子的电子排布中，电子轨道的能量逐渐递升（即构筑原理），并且任

14 意两个电子的量子数不能完全相同。当存在两个或更多的简并轨道时，电子首先逐个且自旋平行地分布在这些轨道上，因为电子在不同空间轨道上的相互排斥力比在同一个轨道上要小（Hund 规则，后面会介绍）。根据这些原理，Li 的电子排布为 $1s^2 2s^1$，C 的为 $1s^2 2s^2 (2p_x, 2p_y, 2p_z)^2$，O 的为 $1s^2 2s^2 (2p_x, 2p_y, 2p_z)^4$，等等。

要想获得原子的总能量，则必须通过矢量加和的方法先求得总角动量。由于闭壳层体系中电子的合成角动量为 0，故只需要考虑部分填充的电子壳层的情况。当这些轨道被逐一占据时，量子数 $l$，$s$ 的值等于奇数电子的量子数值。磁矩则由自旋角动量和轨道角动量相互作用得到。它们作用的结果会产生两个能量稍有不同的总动量 $j$，$j=l\pm\frac{1}{2}$。

原子的电子态通常使用光谱项 $n^{2S+1}L_J$ 表示，其中 $n$ 为非闭壳层的主量子数（可简略不写），$S$、$L$ 和 $J$ 分别表示通过矢量加和得到的总自旋角动量、轨道符号和总角动量。① $2S+1$ 则称为多重态。在光谱项中，$L$ 的值由以下关系决定：S 轨道 $L=0$，P 轨道 $L=1$，D 轨道 $L=2$，等等。Li 基态时的电子排布为 $1s^2 2s^1$，其光谱项可以写为 $2(^2S_{1/2})$。当基态的一个电子从最高已占轨道（HOMO）2s 跃迁到最低未占轨道 $2p\left(n=2,\ L=1,\ J=1\pm\frac{1}{2}\right)$ 时，Li 处于第一激发态，电子排布为 $1s^2(2p_x, 2p_y, 2p_z)^1$。此时电子存在两个状态 $2^2P_{1/2}$ 和 $2^2P_{3/2}$，自旋-轨道作用使二者能量稍有不

① 按照惯例，小写字母表示单电子功能，大写字母表示多电子，拉丁字母用于原子，希腊字母用于分子。

同，这种能量上的差别在轻原子中很小，但随着原子序数的增加而迅速增大。

将两个电子填充在原子的空轨道上时，自旋角动量和轨道角动量会根据二者相互作用的大小以两种不同的方式进行耦合。

对于轻原子[如图 2.2(a)所示]，$L$ 和 $S$ 分别以 $(l_1+l_2) \geqslant L \geqslant (l_1-l_2)$ 和 $S=s_1 \pm s_2$ 的方式得到(Russell - Saunders 耦合，即 $l$，$s$ 耦合)。二者再通过以下方式组合生成总角动量 $J$：当 $L>S$ 时，$(L+S) \geqslant J \geqslant (L-S)$；当 $L<S$ 时，把 $L$ 和 $S$ 的位置反过来即可。

在重原子中[图 2.2(b)]，自旋和轨道角动量耦合作用非常强，前面的讨论将不再适用，在这种情况下，我们只能得到总角动量(即 $j$，$j$ 耦合)。对于空轨道上的两个电子，总角动量 $J$ 可以通过 $(j_1+j_2) \geqslant J \geqslant (j_1-j_2)$ 得到，其中 $j_1=l_1 \pm s_1$，$j_2=l_2 \pm s_2$。当采用这种耦合方式时，原子状态只能用量子数 $J$ 来表示[如图 2.2(c)所示]。

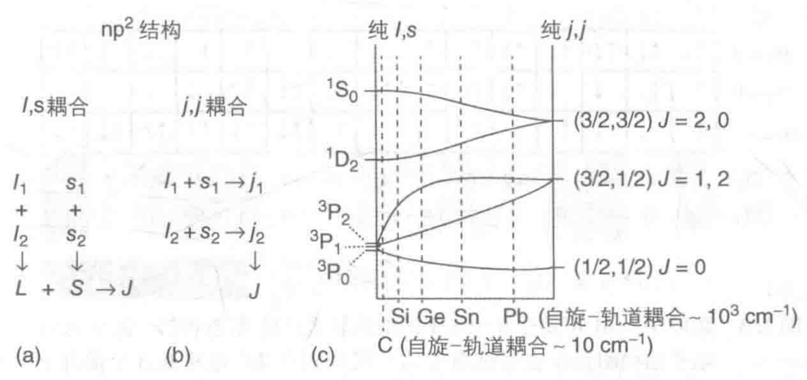



**图 2.2 (a) Russell - Saunders $l$，$s$ 耦合；(b) $j$，$j$ 耦合；(c) 增加自旋-轨道耦合作用对从碳到铅的 $np^2$ 结构的影响**[1]

上面介绍的 Russell - Saunders 耦合以及 $j$，$j$ 耦合基于两种不同的近似方法，因此不能导出同样的结果。即使如此，这两种耦合方法都能得到明确的总角动量 $J$。至于到底选择哪种耦合方式则需要考虑以下几个方面：

(1) 电子与原子核的相互作用；

(2) 电子间的相互排斥力；

(3) 自旋与轨道角动量的相互作用(自旋-轨道耦合)。

以上三者中，电子-原子核相互作用力最强，在推导原子轨道能级图时必须要考虑。如果第二个作用大于第三个，则 Russell - Saunders 耦合比较适合，原因在于：电子能级图可以解释电子间排斥作用，而电子态的裂分则可以通过电子构型图中的 $J$ 值来解释自旋-轨道耦合作用；反之，如果第二个作用小于第三个，则 $j$，$j$ 耦合比较适合。

图 2.3 显示了氧原子(含八个电子)的电子轨道能级图。根据构造原理[如图 2.3(a)所示]，1s、2s 轨道各占据两个电子，其余的四个电子分别占据在三个 2p 简

并轨道上,得到的基态电子构型为 $1s^2 2s^2(2p_x, 2p_y, 2p_z)^4$[如图 2.3(b)所示]。当一个电子从 2s 轨道跃迁到能量更高的 2p 轨道上时,得到的激发态电子构型为 $1s^2 2s^1(2p_x, 2p_y, 2p_z)^5$。在基态电子构型中,$1s^2 2s^2$ 上的电子对原子的自旋和轨道角动量没有任何贡献,因此我们只需要考虑 $2p^4$ 上的电子即可,如图 2.3(c)所示。

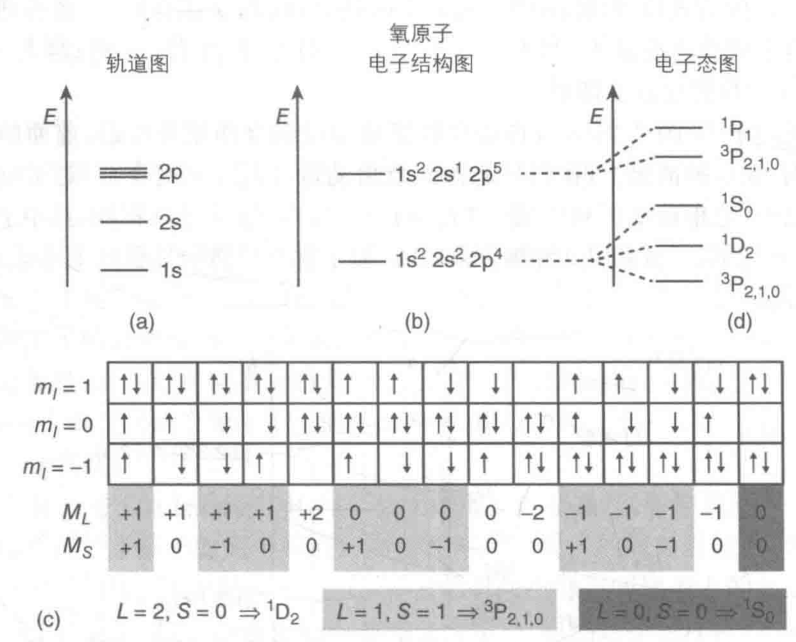



**图 2.3 氧原子:(a) 可用于 8 个电子的低能轨道;(b) 基态和第一激发态的电子结构图;(c) 在基态电子结构图中四个 $2p^4$ 电子在 3 个简并 p 轨道上的详细占有情况$\left(\text{向上和向下的箭头分别表示 } m_s=+\frac{1}{2} \text{ 和 } m_s=-\frac{1}{2}\right)$;(d) 由基态和激发态结构引起的关系 $^1D_2$ 和 $^1S_0$ 能级分别位于 15 868 $cm^{-1}$ 和 33 793 $cm^{-1}$,均在 $^3P_2$ 基态之上**

根据泡利不相容原理,在微观状态下 4 个电子占据 3 个 2p 轨道可以采用 15 种不同的方式。当采用 Russell - Saunders 耦合时,我们必须要得到 $S$ 和 $L$ 的数值。每个微观状态下 $L$ 和 $S$ 在参考轴上的分量 $M_L$, $M_S$ 的数值也能容易地算得。通过观察,我们可以将得到的 15 个 $M_L$ 分成以下三组:$L=2(M_L=2, 1, 0, -1, -2)$、$L=1(M_L=1, 0, -1)$ 和 $L=0(M_L=0)$,分别对应 $S=0$、$S=1$ 和 $S=0$ 三个自旋角向量。因此,对于氧的光谱项 $n^{2S+1}L_J$,$p^4$ 上的电子排布产生 $1D_2(L=2, S=0)$、$3P_{2,1,0}(L=1, S=1)$ 和 $1S_0(L=0, S=0)$三个光谱项。[①] 不同光

16

① 如图 2.3 所示,存在以 $M_L$、$M_S$ 值相同为特征的微光状态。例如,对于 $M_L=0, \pm 1, M_S=0$ 的选择是任意的。更确切的是,三重态微观状态是两个 $M_S=0$ 的微观状态的线性组合。事实上,对应于三重态的自旋函数是 $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$ 和 $\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)$。详见参考文献[4]。

谱项的相对能量,如图 2.3(d)所示遵循 Hund 规则[3]:① 对于一个给定的电子构型,多重性最大的光谱项能量最低;② 多重性一定时,$L$ 值最大的光谱项能量最低;③ 当给定的光谱项能级不止一个时,如果最外层电子数小于半满状态,$J$ 值越小其能量越低;如果最外层电子数大于半满状态,$J$ 值越大则能量越低。

当激发态电子排布为 $1s^2 2s^1(2p_{+1}, 2p_0, 2p_{-1})^5$[如图 2.3(b)所示]时,一个未成对电子占据在其中的一个 p 轨道上,则 $l=L=1$。而整个原子中一共存在两个未成对电子,故 $S=0$ 或 $S=1$。因此,该电子排布下共存在两个电子态,分别为 $^1P_1$ 和 $^3P_{2,1,0}$[如图 2.3(d)所示]。在同一个激发态的电子构型中,单重态和三重态的能量可以通过库仑积分和电子交换能来评估[7]。

17

## 2.4 从原子到分子

分子的总能量用哈密顿算符 $\hat{H}$ 来表征,其中包括所有电子以及原子核的势能和动能,如式(2.6)所示:

$$\hat{H} = \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{T}_e + \hat{T}_N \tag{2.6}$$

式中,$\hat{V}_e$、$\hat{V}_N$ 分别表示电子间以及原子核之间的势能,$V_{eN}$ 指电子与原子核之间的势能,$T_e$ 和 $T_N$ 则分别表示电子和原子核的动能。分子体系的薛定谔方程由下式给出:

$$\hat{H}\Psi(q, Q) = E\Psi(q, Q) \tag{2.7}$$

式中,$\Psi(q, Q)$ 为系统定态时的波函数,由电子($q$)和原子核($Q$)的坐标决定。由于电子和原子核质量上的巨大差距,整个分子体系可以看成由一个快速体系(即电子)以及一个慢速体系(即原子核)的组合。这种近似方法也被称为伯恩-奥本海默(BO)近似,通过这种近似,将原子核位置固定,单电子离子 $H_2^+$ 的薛定谔方程可以得到一个准确的解。

更重要的是,由 BO 近似我们可以将一个完整的分子波函数写成一个电子波函数 $\psi$ 和一个原子核波函数 $\theta$ 的乘积形式,即:

$$\Psi = \psi\theta \tag{2.8}$$

随后我们将会看到,电子波函数还可以进一步分为空间和自旋两个部分。如果忽略式(2.6)中的 $T_N$,我们则可以定义一个这样的哈密顿算符:

$$\hat{H} = \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{T}_e \tag{2.9}$$

薛定谔方程中的电子部分就能由式(2.10)给出:

$$\hat{H}_e \Psi_k(q, \bar{Q}) = E_k \Psi_k(q, \bar{Q}) \tag{2.10}$$

式中,$k$ 为电子量子数,$\Psi_k(q, Q)$ 表示固定几何结构 $Q$ 下方程的解。如上所述,通

过忽略哈密顿算符中的 $T_N$，我们可以相应地解决原子核固定时的电子问题。每一个几何结构 $Q$ 都对应一组电子波函数和能量(在不同的 $k$ 值下)；对于每一个 $k$，我们也能得到不同几何结构时的一组能量值，由此可以得到第 $k$ 电子态的绝热势能面。图 2.4 显示的是一个异核双原子分子(如 HCl)的基态和第一单重激发态的绝热势能曲线。该曲线显示了电子波函数随原子核几何结构变化的趋势。由图可知：当平衡构型向拉伸构型转变时，分子的基态由高度离子化向高度共价化转变，而第一激发态的情形则恰好相反。

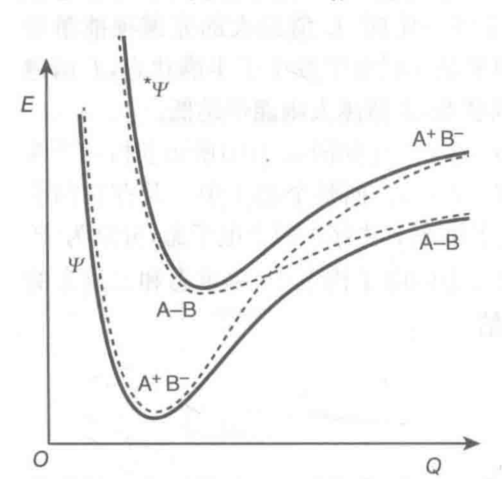



**图 2.4　杂核双原子分子的基态和第一激发态的绝热势能曲线(实线)；以及纯离子和共价结构的能量(虚线)**

18

原子核的运动问题则可通过定义一个哈密顿算符来解决，即：

$$\hat{H}_N = E_k(Q) + \hat{T}_N \tag{2.11}$$

薛定谔方程中原子核部分即可表示为：

$$\hat{H}_N \theta_{k,\nu}(Q) = E_{k,\nu} \theta_{k,\nu}(Q) \tag{2.12}$$

$\theta(Q)$表示该方程解的特征波函数，$\nu$ 代表原子核(振动和转动)量子数。从概念上来讲，这相当于把慢速的原子核子系统放到由快速电子子系统所决定的位场中：电子波函数会随着核坐标的改变而迅速发生变化。

根据 BO 近似[如式(2.8)所示]，分子总能量可以表示为电子能($E_e$)和原子核能量($E_N$，包括振动能和转动能)的加和：

$$E = E_e + E_N \tag{2.13}$$

BO 近似只在如图 2.4 所示的近均衡区域有效，此时电子波函数随原子核运动的变化程度很小。当电子波函数的变化程度突然增大时(如图 2.4 中虚线交叉的区域所示)，BO 近似将不再适用。在这种情况下，电子态为维持电子同一性而产生一些动态倾向，故不遵循绝热 BO 近似理论所预测的那些变化。

19

一个非线性的 $N$ -原子分子存在 $3N-6$ 个内核自由度，每个电子态都可以用一个 $3N-5$ 维空间中的势能超曲面来描述。对于构型稳定的分子，其基态的超曲面通常出现一个明显的最小值(如图 2.4 所示)。然而，当分子存在同分异构体时，能量壁垒会使曲面产生两个或更多的极小值。沿着基态势能超曲面我们可以区分两种不同类型的核运动：① 在极小值附近的小幅振动，② 使分子几何构型高度扭曲的大幅度振动。

原子核在极小值附近所做的小幅运动可以视为简谐振动的叠加，换言之，它与键长键角的变化对称匹配。幅度较大的核运动一般发生在势能超曲面上的平坦区

域，可以视为一种很强且密集的非简谐振动。即便如此，在大多数情况下，我们还是能通过势能超曲面上平滑的轨道线对系统进行描述。原子核大幅振动需要通过化学变化来实现，比如化学键的断裂或同分异构体的转化。因此，核运动的经典模型也被广泛地应用在化学动力学领域。同时应注意的是，通过势能曲面来描述化学反应的方法不仅仅局限于单分子过程。对于一个双分子反应，可以把两个反应物看作一个大的“超级分子”，反应物和产物在超曲面图上则对应于不同区域的不同极小值。

以上关于基态原子核运动的描述同样适用于电子激发态。一般来说，电子受到激发后会削弱一些化学键（当核间距等于键长时，键能最低，解离能也最低，如图 2.5 所示）。这会导致两个结果：① 较基态而言，激发态能量的最小值更小，原子核小幅振动的频率更低，能间距也更小（如图 2.5 所示）；② 激发态的原子核大幅振动频率增大，导致分子构型高度扭曲。这些基态与激发态的差别会随着电子能级的增高而更加显著。

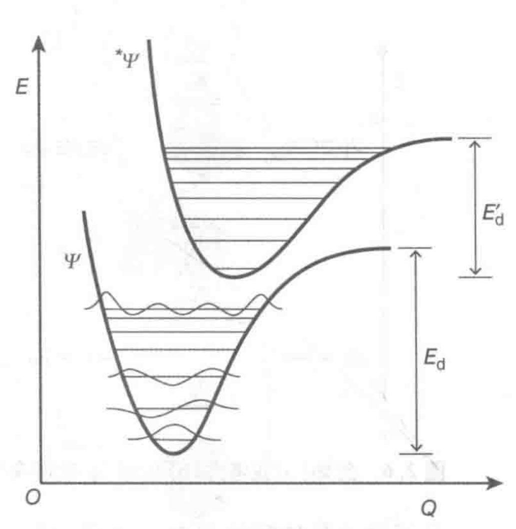



**图 2.5 双原子分子的基态和第一激发态的势能曲线图示（$E_d$ 和 $E'_d$ 表示对应的解离能）**

一个分子的电子波函数可以近似地写成单个电子波函数的形式，其中每个电子波函数都包括轨道和自旋两个部分：

$$\psi = \Pi_i \phi_i S_i \tag{2.14}$$

20

式中，$\phi_i$ 表示相应的分子轨道，$S_i$ 为自旋本征函数 $\alpha$、$\beta$ 中的一个。该多电子波函数中的轨道部分决定了分子内电子的排布。

分子轨道理论认为，构成一个分子后，原子将不再保留其单独存在时的电子特征。但原子的内层电子可以依旧视为在其内层轨道上，只需把所有成键原子的价电子剥离、合并即可。这些价电子通过原子轨道线性组合（LCAO）的方式形成一个包裹在整个分子周围的分子轨道。例如，一个双原子分子可能存在如下组合：

$$\phi = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 \tag{2.15}$$

式中，$\phi_1$ 和 $\phi_2$ 分别表示原子 1 和 2 的原子轨道，$a_1$ 和 $a_2$ 是它们的系数，满足标准正交化。LCAO 理论遵循以下简单原则：最大化轨道重叠、对称性匹配以及能量相近原则。每个分子轨道都要用适当的对称性标签进行区别，如星号可以用来标示基态电子构型中的空轨道。每个分子轨道的能量可以被估算出来，并能以此得

到分子轨道能量的相对顺序。我们将会看到，得到的这些结果可以在能级图上清晰地展现出来。相对分子轨道能量顺序一旦确定，价电子则可依据构造原理、泡利不相容原理、Hund 规则（对简并轨道而言）分配给各个轨道。

## 2.5 同核双原子分子的电子构型

21

图 2.6 显示的是由第二周期原子所组成的同核双原子分子的轨道能级图。

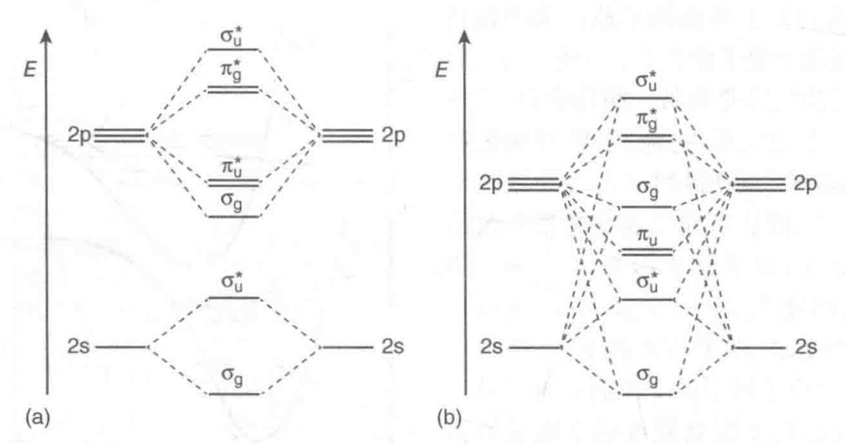



**图 2.6 忽略(a)或考虑(b)2s 和 2p 轨道杂化的第二周期同核双原子分子的轨道能图**

分子轨道与核间轴存在一个角动量，当角动量为 0，1，2，…时，分子轨道分别用希腊字母 σ，π，δ，…表示。[①] 除了 σ 轨道外，这些分子轨道都是双重简并的。在这些双原子分子中，每个原子的价层轨道都是 2s 和 2p，内层的 1s 轨道几乎参与任何相互作用。如果将分子轴定为 $z$ 轴，则 2s 轨道和 $2p_z$ 轨道关于该轴对称，$2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道关于该轴反对称，如图 2.7 所示。当 2s 和 2p 轨道能量差足够大时[图 2.6(a)]，两个 2s 轨道组合生成 $\sigma_g$(2s)成键轨道以及 $\sigma_u^*$(2s)反键轨道，两个 $2p_z$ 轨道轴向重叠产生一个 $\sigma_g(2p_z)$成键轨道和一个 $\sigma_u^*(2p_z)$反键轨道，而 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道则在垂直于分子轴的方向上重叠，分别形成 $\pi_u(2p_x)$、$\pi_u(2p_y)$成键轨道以及 $\pi_g^*(2p_x)$、$\pi_g^*(2p_y)$反键轨道。对比原来的原子轨道能，分子中成键轨道的稳定化能要比相应的反键轨道的去稳定化能小。

2s 和 $2p_z$ 轨道关于分子轴具有相同的对称性，二者相互作用得到的分子能级图如图 2.6(b)所示。需要指出的是，图中所示分子必须是从 $Li_2$ 到 $N_2$。而 $O_2$ 和 $F_2$ 的 2s－2p 轨道能级相差太大，只适用于图 2.6(a)。

Li 的电子构型为 $1s^2 2s^1$，两个 Li 原子可以形成一个 $Li_2$ 分子，其中的 4 个内层电子不参与任何作用，2 个价电子占据在 $\sigma_g$(2s)轨道上从而形成一个共价键。表

① 这些符号对应于 $D_{\infty h}$ 点对成群的表示（见后文）。

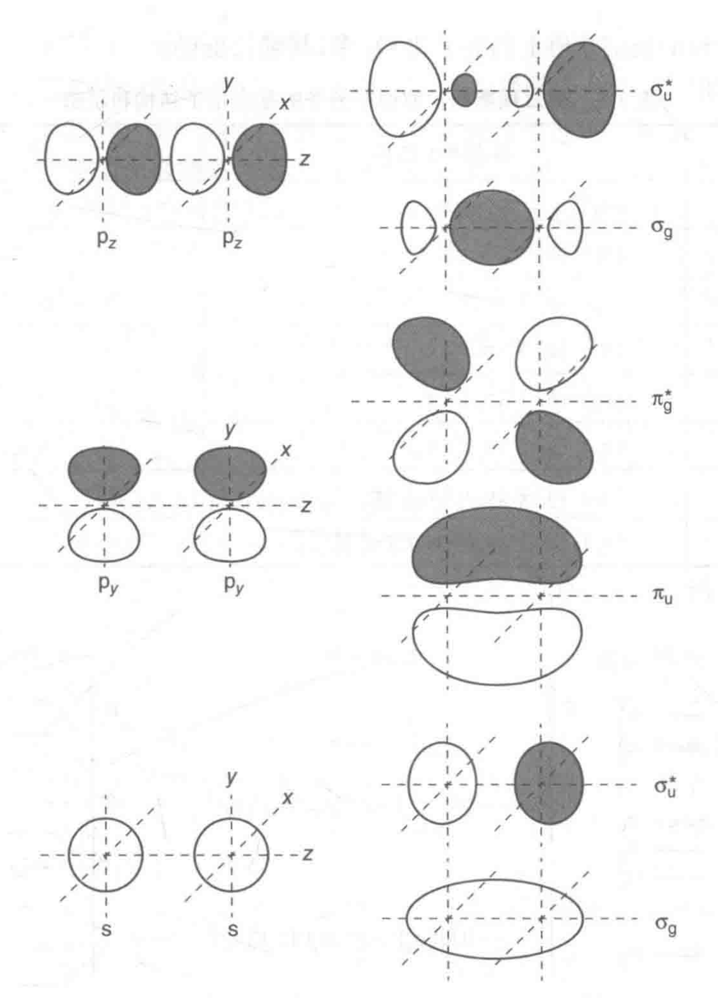



**图 2.7 σ(一瓣和一瓣)和 π(两瓣和两瓣)轨道重叠的图示**

2.1 显示的是 $Li_2$ 分子以及其他第二周期元素的同核双原子分子的电子排布情况。 22
值得注意的是：① 由于 $\sigma_u^*(2s)$ 反键轨道上两个电子的去稳定作用大于 $\sigma_g(2s)$ 成键轨道上两个电子的稳定化作用，$Be_2$ 分子不能稳定存在；② $B_2$ 分子呈顺磁性，这表明有两个电子分别占据在二重简并的 $\pi_u(2p_x)$ 和 $\pi_u(2p_y)$ 成键轨道上，如图 2.6(b)所示；③ $C_2$ 呈反磁性；④ 由电子排布 $\sigma_g(2s)2\sigma_u^*(2s)2\sigma_g(2p)2\pi_u(2p_x, 2p_y)^4$ 可知，$N_2$ 分子中存在一个三键(三对电子都占据在成键轨道上，相应的反键轨道上没有任何电子)； 23 ⑤ $O_2$ 分子是顺磁性的，这是因为在二重简并的 $\pi_g^*(2p_x)$ 和 $\pi_g^*(2p_y)$ 反键轨道上占据了两个电子(如图 2.8 所示)；⑥ $F_2$ 分子内没有未成对电子，只存在一个单键；⑦ $Ne_2$ 分子不能稳定存在。上述的分子轨道理论可以解释为什么 $O_2^+$ 离子的键长(0.112 3 nm)比 $O_2$ 分子的键长(0.120 7 nm)短，其原因在于 $\pi_g^*(2p_x)$ 比 $\pi_g^*(2p_y)$ 反键轨道上少了一个电子。同理可知，由于 $O_2^-$(0.126 nm)、

$O_2^{2-}$(0.149 nm)反键轨道上的电子比 $O_2$ 多，其键长也更长。

**表 2.1　第二周期同核双原子分子的基态电子结构和状态**

| 分　子 | 基态电子结构 | 态 |
|---|---|---|
| $Li_2$ | $(\sigma_g)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ |
| $[Be_2]^a$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2$ | — |
| $B_2$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2(\pi_u)^2$ | $^3\Sigma_g^-$，$^1\Delta_g$，$^1\Sigma_g^+$ |
| $C_2$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2(\pi_u)^4$ | $^1\Sigma_g^+$ |
| $N_2$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2(\pi_u)^4(\sigma_g)^2$ | $^1\Sigma_g^+$ |
| $O_2$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi_u^*)^2$ | $^3\Sigma_g^-$，$^1\Delta_g$，$^1\Sigma_g^+$ |
| $F_2$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi_u^*)^4$ | $^1\Sigma_g^+$ |
| $[Ne_2]^a$ | $(\sigma_g)^2(\sigma_u^*)^2(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi_u^*)^4(\sigma_u^*)^2$ | — |

[a]这个分子不存在。

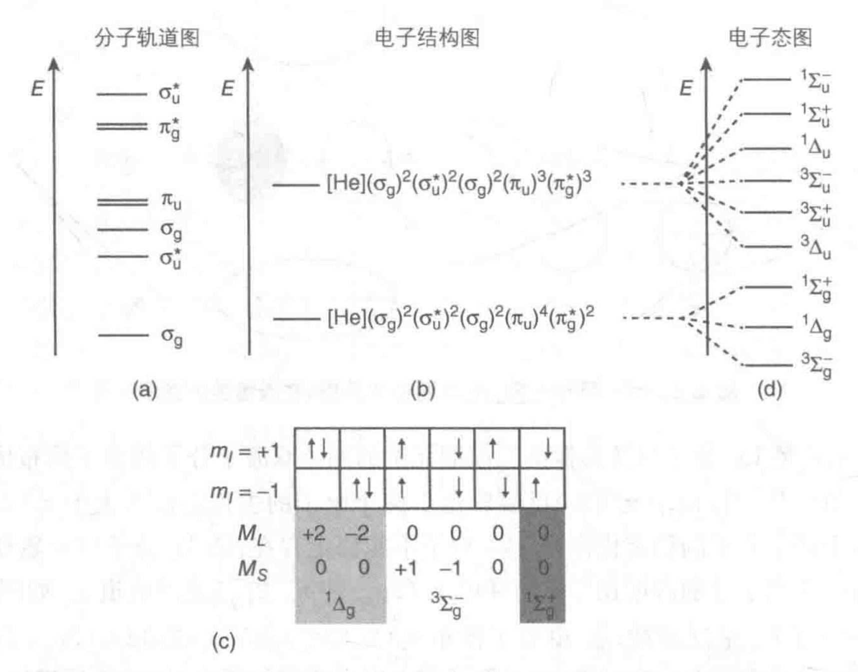



**图 2.8　氧气分子：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 在基态电子结构中两个电子在两个简并的 $\pi_x$，$\pi_y$ 轨道上的详细占有情况(向上和向下的箭头分别表示 $m_s=+1/2$ 和 $m_s=-1/2$)；(d) 能级图($^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$ 能级分别位于 96 kJ 和 163 kJ，均在 $^3\Sigma_g^-$ 基态之上①)**

① 有两个微观状态，$M_L=0$ 和 $M_S=0$，哪一个属于三重态或单重态是任意的。更确切地说，应该考虑两个线性组合：＋组合($\alpha\beta+\beta\alpha$)属于三重态和－组合($\alpha\beta-\beta\alpha$)属于单重态。

前面已经提到过，分子的电子波函数可以写成单个电子波函数的形式，每一个电子波函数都包含轨道和自旋两个部分，如式(2.14)所示。与原子相似的是，由于自旋-轨道作用的影响，某一电子构型的分子可能存在不同的能量值，其电子态也可以像原子一样使用光谱项来表示。当分子满足 Russell - Saunders 耦合条件时，一个特定电子态的光谱项可以写成$^{2S+1}\Lambda$。其中，$S$ 表示自旋角动量，$\Lambda$ 指总角动量在轴向上的分量。当$\Lambda=0, \pm1, \pm2, \cdots$时，电子态分别用$\Sigma$, $\Pi$, $\Delta$, $\cdots$ 符号表示。我们也可以在这些符号后面加上一些其他信息的符号，比如总角动量，此时光谱项可写作$^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$，其中$\Omega=|\Lambda+\Sigma|$，$\Sigma$ 代表 $S$ 在轴上(也就是 $\Lambda$ 方向上) 的分量。有关波函数的对称性我们还可以做进一步的阐述，尤其对于一个中心对称的原子，其波函数通过对称中心转置后既可能改变符号也可能不改变符号。这种波函数通常用符号 g 或 u 作 $\Lambda$ 的下标来表示，其中，$u\times u=g\times g=g$, $u\times g=g\times u=u$。$\Sigma$ 态($\Lambda=0$) 波函数在经对称面反映后既可能保留符号也可能改变符号。这两种情况可以分别用＋或－作 $\Lambda$ 的上标来表示。

24

图 2.8 显示的是 $O_2$ 分子的基态电子排布以及 $\pi_g^*(2p_x, 2p_y)$反键轨道上两个电子重排得到的六种微观状态，即：

$$\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p)^2\pi_u(2p_x, 2p_y)^4\pi_g^*(2p_x, 2p_y)^2$$

对于每种微观状态，$M_L$ 和 $M_S$ 分别表示 $L$ 以及 $S$ 在分子轴上的分量，其数值可以通过简单的计算得到。结果显示，基态电子态可以裂分成三个电子态，即：$^3\Sigma_g^-$，$^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$，图 2.8(d)显示了它们的能量顺序。这个例子也说明，分子的激发态同样可能存在内部构型。

25

如果一个电子从 $\pi_u(2p_x, 2p_y)^4$ 成键轨道(即最高占据轨道，HOMO)跃迁到 $\pi_g^*(2p_x, 2p_y)^2$ 反键轨道(即最低未占轨道，LUMO)上，此时分子处于第一激发态，如图 2.8(b)所示：

$$\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p)^2\pi_u(2p_x, 2p_y)^3\pi_g^*(2p_x, 2p_y)^3$$

每对简并的 $\pi$ 轨道上都有一个奇电子，并得到如下几个激发态：$^1\Sigma_u^+$，$^1\Sigma_u^-$，$^1\Delta_u$，$^3\Sigma_u^+$，$^3\Sigma_u^-$，$^3\Delta_u$。分子从基态$^3\Sigma_g^-$ 到$^3\Sigma_u^+$，$^3\Sigma_u^-$ 的转变过程已经被实验观察到，它使氧在真空紫外光谱区产生强烈的紫外吸收。由于一个电子从成键轨道跃迁到反键轨道上，$^3\Sigma_u^+$，$^3\Sigma_u^-$ 激发态时的平衡键长比基态时要长[4, 8]。

## 2.6 异核双原子分子的电子构型

在异核双原子分子中，即使两个原子轨道的量子数相同，但由于核电荷数不同，两者的能量也不相同。在 LiH 分子中，H 原子 1s 轨道(电离能为 11 0000 $cm^{-1}$)的能量与 Li 的 2s(电离能为 4 000 $cm^{-1}$)、2p 轨道相接近。图 2.9 系统地显示了 Li 的 2s、$2p_z$ 轨道以及 H 的 1s 轨道的相关信息，这些轨道都关于分子轴对

称,结合得到一个成键的σ(s)轨道和两个反键的σ*(s)和σ*(z)轨道。关于分子轴反对称的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道没有参与上述作用,而是生成了非键的 $\pi_x$、$\pi_y$ 轨道。Li 和 H 价层上的两个电子填充在σ(s)轨道上得到 $\sigma(s)^2$ 电子排布,继而得到基态 $^1\Sigma^+$。因为没有对称中心,LiH 分子轨道不存在 g、u 对称因素。由于 H 的电负性比 Li 大,成键轨道的电子云会偏向 H 原子(即向 H 极化),而反键轨道的电子云则更偏向 Li 原子。因此,当一个电子从成键轨道跃迁到反键轨道上时,我们可以把它看成部分电荷从 H 转移到了 Li 上(电荷转移,CT 转移)。

26

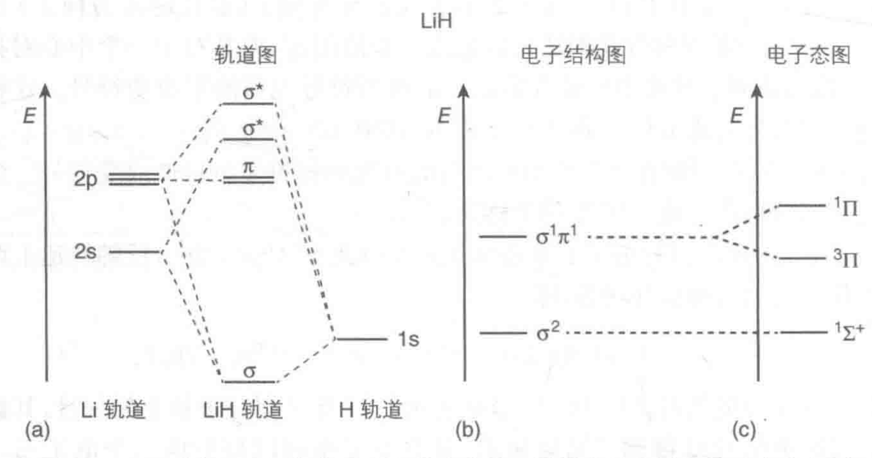



**图 2.9 LiH 分子:(a) 轨道图;(b) 基态和第一激发态的电子结构;(c) 能级图**

有关异核双原子分子的另一个例子是 CO,它和 $N_2$ 是等电子体,其基态时的电子构型 $\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\sigma(2p)^2\pi(2p_x,\ 2p_y)^4$ 也与 $N_2$ 相似。但由于 C 和 O 的 2s、2p 轨道能量有所差别,CO 分子的成键轨道向氧原子极化而反键轨道则向碳原子极化。

## 2.7 简单多原子分子和群论基础

描述一个多原子分子的分子轨道要远比双原子分子更困难[3,9]。对于多原子分子而言,对称因素决定了哪些情况适用 LCAO 而哪些不适合,而且这些对称元素不再像双原子分子时那么简单。因此,我们需要采用一些群论的概念和原理来帮助解决分子中的对称性问题。

### 2.7.1 群论

有很多优秀的著作对群论在化学领域的应用做了详尽的解释,如文献[10]。对于本书来说,我们只需了解一些基本的概念就足够了。

在接下来的部分里,我们将描述群论在分子问题上的应用,这比专栏 2.1 里从数学角度上的总结要简单得多。

点或原子在空间上的排列(即一个分子)会存在某些对称因素(如对称轴、对称

面等)，每一种对称因素都对应了相关的对称操作。以下是五种可能且相互独立的对称操作。

(1) 恒等操作($E$)："什么也不做"；

(2) 旋转：当主轴旋转角为 $360/n$ 度时，记为 $C_n$；

(3) 反映：包括水平面(通过原点且垂直于主轴，$\sigma_h$)反映、垂直面(通过原点和主轴，$\sigma_v$)反映以及双面反映($\sigma_d$)；

(4) 关于对称中心的反演操作($i$)；

(5) 旋转反映操作(也被称为反射旋转，$S_n$)：沿主轴旋转 $360/n$ 度，再对垂直于该轴的平面做反映操作。

分子点群是指分子中所有对称元素对应的完整的对称操作的集合，可用相关符号来表示。



**专栏 2.1：数学中的点群**

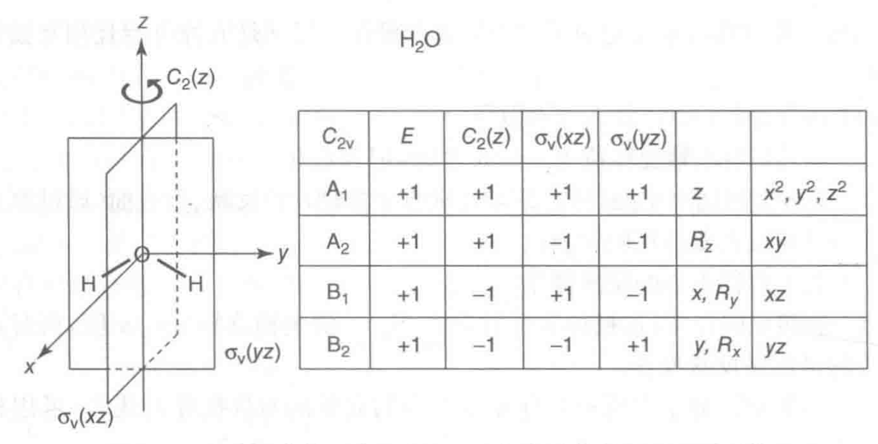
在一个群中：① 任何两个元素运算得到的结果依旧属于该群；② 如果 $A$、$B$、$C$ 是群里的三个元素，则它们满足 $A\times(B\times C)=(A\times B)\times C$(结合律)；③ 存在一个零元(即恒等操作 $E$)使得 $A\times E=E\times A=A$；④ 对于每一个元素 $A$ 都有一个逆元素 $A^{-1}$ 使得 $A^{-1}\times A=A\times A^{-1}=E$。

对称群同样满足交换律(即 $A\times B=B\times A$)；不同的对称操作可以分为不同的类，并在组群表中列的顶部表示出来。在数学上，如果组群中存在一个元素 $X$ 使得 $B=X^{-1}\times A\times X$，则对称操作 $A$ 和 $B$ 属于同一类。

对于一组由函数组成的集合 $f=\{f_1, f_2, \cdots, f_i, \cdots, f_n\}$，如果组群 $G$ 中的任何一个对称操作都能将集合中的函数 $f_i$ 转化成集合中其他函数的线性组合，则称该集合为组群 $G$ 的一个基。$n$ 等于组群中对称元素的类的个数。如果一个基不能再被约化成更低的维度，则数学上称之为不可约表示。

我们可以用一个矩阵来表示对一个基 $f$ 进行的对称操作，即 $M_k f_i=f'_i$。其中 $f'_i$ 指由集合 $f$ 中不同函数所组成的一个线性组合。不同对称操作所对应的一系列矩阵构成了该点群的一个"表示"。

点或原子在空间上的排列(即一个分子)可能存在一些对称元素。这些对称元素的相关知识足以说明一个特定的点群，群论分析的第一步就是把分子划分到特定的点群中。例如，图 2.10 所示的是 $C_{2v}$ 点群的特征表(特征的意义后面会阐述)。特征表的第一行最左侧是点群名称，随后表示的是对称操作的各个类(如专栏 2.1 所示)。每一个分子都存在一个能完全反映其对称性质的点群。水分子(如图 2.10 所示)属于点群 $C_{2v}$，它包含一个二次旋转轴 $C_2(z)$ 及两个对称面 $\sigma_v(xz)$ 和 $\sigma_v(yz)$，式中的 v 代表"垂面(vertical)"。每一个点群的对称操作都能通过保持原子位置不变或交换等价原子的方式使分子从初始构型转变成另一种等价构型。




| $C_{2v}$ | $E$ | $C_2(z)$ | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v(yz)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | +1 | +1 | +1 | +1 | $z$ | $x^2, y^2, z^2$ |
| $A_2$ | +1 | +1 | −1 | −1 | $R_z$ | $xy$ |
| $B_1$ | +1 | −1 | +1 | −1 | $x, R_y$ | $xz$ |
| $B_2$ | +1 | −1 | −1 | +1 | $y, R_x$ | $yz$ |

**图 2.10　水分子中的对称元素和 $C_{2v}$ 点群(表格的最后两列列举了轴对称标号,围绕它们的旋转,以及它们的产物)**

经对称操作后,分子的能量以及其他物理性质必须保持不变。

更一般地,我们可以通过查询分子架构的对称元素和特征表的第一行来确定该分子隶属的点群。表格的主体位置上是一些数字(对于群 $C_{2v}$,这些数字分别为 1 或−1),这些数字表征了点群不可约表示的性质,每一个表示对应一行数字,并用一个适当的对称符号来标明(例如 $A_1$)。为更好地理解"不可约表示的性质"的含义,我们可以参考下面的一个例子,如图 2.11 所示:如果我们演绎 $C_{2v}$ 点群的一个对称操作,比如对矢量 $\boldsymbol{v}_1(x_1, y_1, z_1)$ 进行 $xz$ 平面反映得到矢量 $\boldsymbol{v}_2(x_2, y_2, z_2)$,则这个操作过程可由方程组(2.16)来描述。

28

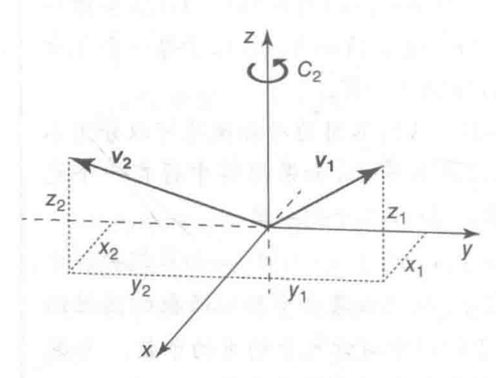



**图 2.11　在笛卡儿坐标系统中 $v_1$ 矢量通过 $xz$ 平面反射转换成 $v_2$ 矢量**

$$
\begin{aligned}
x_2 &= x_1 + 0y_1 + 0z_1 \\
y_2 &= 0x_1 - y_1 + 0z_1 \\
z_2 &= 0x_1 + 0y_1 + z_1
\end{aligned} \tag{2.16}
$$

29

这些方程又可以用以下矩阵的形式来表示:

$$
\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \tag{2.17}
$$

每个矩阵都有一个特征化的迹,迹的值等于矩阵对角元素的加和。在群论中,矩阵的迹又称为特征标,用符号 $\chi$ 表示。点群中所有不可约表示的特征标构成了

该组群的特征标表。

式(2.17)中(3×3)矩阵相应的对称操作是$\sigma(xz)$,其特征标是$(1-1+1)=1$,因此$\chi[\sigma(xz)]=1$。同理我们还可以得到$\chi(E)=3$。但是这些矩阵可能不是最简表述形式。通过轴的旋转,向量$\boldsymbol{v}_1$还能与$x$轴重合。此时,我们很容易发现所有的变换矩阵都是具有以下特征的(1×1)矩阵:

$$\chi(E)=1,\ \chi[C_2(z)]=-1,\ \chi[\sigma(xz)]=1,\ \chi[\sigma(yz)]=-1$$

这些矩阵是不可约的,把它们的特征标和$C_{2v}$特征标表中不可约表示的特征标做比较,我们可以得出:$x$轴上的向量按照$B_1$变换,$z$轴上的向量按照$A_1$变换,$y$轴上的向量则是按照$B_2$变换。向量$x$,$y$,$z$以及它们的平方、乘积通常写在表格的右边(如图2.10所示)。如果一个对称操作的不可约表示特征标是1,则意味着该操作本质上是一种复原变换;如果是−1,其本质上关于该对称操作反对称,得到的结果也与原来的对称操作相反。由于波函数的能量等于它的平方,故分子波函数只能存在关于对称操作对称或反对称两种情况。

有些对称群中的对称操作的特征标是2或0,这种情况与简并的不可约表示有关。这一点稍后会讨论。

群论在轨道分配(对称性不同的两个轨道不能组合成新轨道)、分子的电子态以及光诱导电子转移等方面都有着非常重要的作用。

### 2.7.2 水

前面已经提到,水分子属于$C_{2v}$点群(如图2.10所示)。水的分子轨道是由组成分子的三个原子的价轨道线性叠加得到的。上节提到过,分子的波函数还必须满足关于对称操作对称或反对称这一必要条件。

30

在水分子中,参与线性叠加的原子轨道包括氧原子的2s、2p轨道以及两个氢原子的1s轨道。氧的2s轨道$(2s)_O$关于所有对称元素对称(也叫全对称),即任何一个对称操作都不能使之变号。如果把$(2s)_O$轨道作为表示点群对称操作的一个基,则表示的结果为一组数字+1、+1、+1、+1,故$(2s)_O$轨道属于对称类$a_1$(按照惯例,小写字母表示轨道的对称性;大写字母表示分子的对称性,即电子态的对称性);$(2p_z)_O$轨道也是全对称的,所以也属于对称类$a_1$;$(2p_x)_O$轨道关于$E$、$\sigma_v(xz)$和$\sigma_v(yz)$对称,关于$C_2(z)$反对称,所以它属于对称类$b_1$。同理可知$(2p_y)_O$轨道属于对称类$b_2$。

如果单独地去看$(1s)_H$轨道,它们不具有分子的对称性质。但是把它们一起考虑时,比如一个$H_2$群轨道,则会存在两种可能的线性组合:属于对称类$a_1$的$(1s+1s)_H$以及符合对称类$b_2$的$(1s-1s)_H$。

总之,氧原子和氢原子的对称性如下所示:

| | |
|---|---|
| $(2s)_O$, $(2p_z)_O$, $(1s+1s)_H$ | $a_1$ |
| $(2p_x)_O$ | $b_1$ |
| $(2p_y)_O$, $(1s-1s)_H$ | $b_2$ |

现在我们终于可以把具有相同对称性的原子轨道组合成分子轨道了，如图2.12(a)所示。三个 $a_1$ 原子轨道 $(2s)_O$、$(2p_z)_O$、$(1s+1s)_H$ 组合成三个分子轨道：$2a_1$（成键轨道）、$3a_1$（该轨道位于氧原子上，因此本质上是一个非键轨道）、$4a_1$（反键轨道）。① 两个 $b_2$ 轨道 $(2p_y)_O$ 和 $(1s-1s)_H$ 组合成 $b_2$ 成键轨道和 $b_2$ 反键轨道。由于 $(2p_x)_O$ 不能与其他轨道相作用，其能量和形状将保持不变，组成一个 $b_1$ 非键轨道。

31

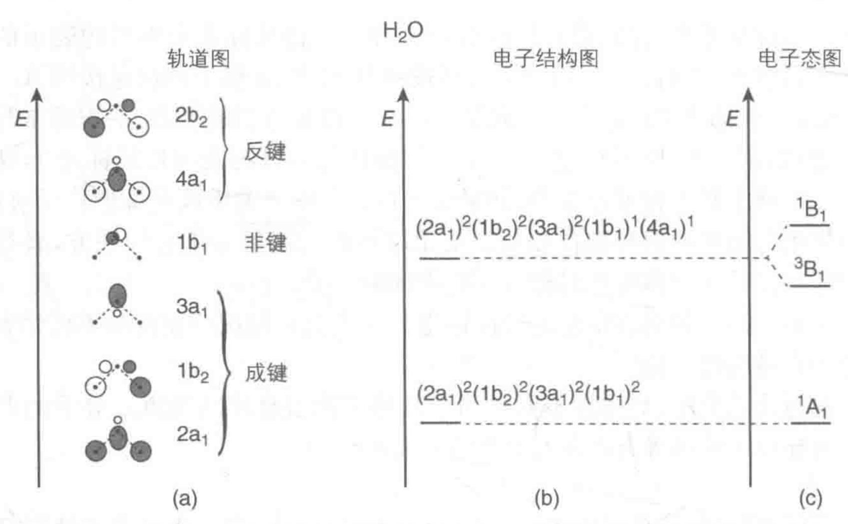



**图 2.12 水分子：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级**

水分子 $(1s)_O$ 电子层外共包含 8 个电子，其基态电子排布为 $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$，如图 2.12(b)所示。分子基态时的总对称性可通过已占轨道对称类的值乘积得到，也就是把对应元素的特征标简单相乘。例如，$a_1\times a_1=a_1$，这是因为 $E$：$1\times1=1$；$C_2(z)$：$1\times1=1$；$\sigma_v(xz)$：$1\times1=1$；$\sigma_v(yz)$：$1\times1=1$。

不仅 $a_1\times a_1$，每一个对称类的平方（比如 $b_1\times b_1$）都等于 $a_1$。但 $a_1\times b_1=b_1$，原因在于 $E$：$1\times1=1$；$C_2(z)$：$1\times(-1)=-1$；$\sigma_v(xz)$：$1\times1=1$；$\sigma_v(yz)$：$1\times(-1)=-1$。

因此，所有的双重占据轨道都存在 $a_1$ 对称性，其基态电子构型的总对称性为 $^1A_1$，如图 2.12(c)所示。一般地，每一个具有闭壳电子构型的分子（包括大部分稳定分子）都存在一个全对称的单重基态。

当一个电子从 $1b_1$ 轨道跃迁到 $4a_1$ 轨道上时，得到的激发态电子构型为 $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1$。此时分子轨道中存在两个未成对电子，并且关于 $b_1\times a_1=b_1$ 对称，因此该电子构型可以得到 $1B_1$ 和 $3B_1$ 两种激发态，如图2.12 所示。

---

① $1a_1$ 轨道对应于内壳 $(1s)_O$，对成键几乎没有任何作用。

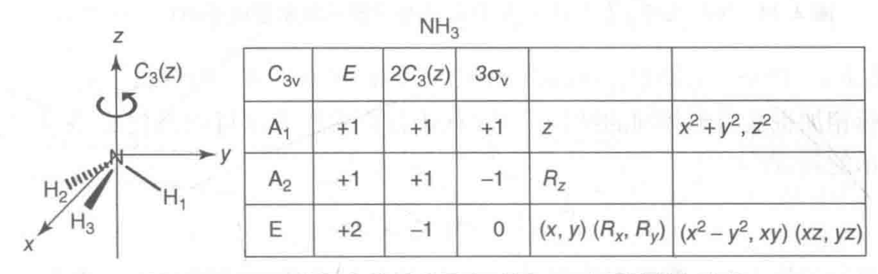
### 2.7.3　氨

在点群中，如果某些对称元素的轴次大于二，则相关的对称操作可能会呈现多个基函数的混合效果。

$NH_3$ 属于 $C_{3v}$ 点群(如图 2.13 所示)，存在两个三次旋转轴 $C_3$，对应的旋转角为 120°或 240°。旋转轴位于三个垂面的交线上，每一个垂面都包含一个 N—H 键。把 $C_3$ 轴置于 $z$ 轴上，则波函数$(2p_z)_N$ 关于所有对称操作对称，因此它可以作为点群总对称性表示的一个基 $a_1$。而$(2p_x)_N$、$(2p_y)_N$ 轨道则不能单独地去考虑，原因在于 $C_3(z)$会将它们转变成二者的组合形式，即：

$$C_3(z)(2p_x)_N = -\frac{1}{2}(2p_x)_N - \sqrt{\frac{3}{2}}(2p_y)_N \tag{2.18}$$

$$C_3(z)(2p_y)_N = \sqrt{\frac{3}{2}}(2p_x)_N - \frac{1}{2}(2p_y)_N \tag{2.19}$$




| $C_{3v}$ | $E$ | $2C_3(z)$ | $3\sigma_v$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | +1 | +1 | +1 | $z$ | $x^2+y^2, z^2$ |
| $A_2$ | +1 | +1 | −1 | $R_z$ | |
| E | +2 | −1 | 0 | $(x, y)$ $(R_x, R_y)$ | $(x^2-y^2, xy)$ $(xz, yz)$ |

**图 2.13　$NH_3$ 分子中的对称元素以及 $C_{3v}$ 点群的特征表格**

32

上述原理同样适用于其他的对称操作。波函数集合$\{(2p_x)_N, (2p_y)_N\}$构成了一个点群二维表示的集，通常写作 $E$。此时，这些简并波函数集合的对称操作必须用二维矩阵来表示。这些二维矩阵在 $C_3(z)$时的特征标为 1，在 $\sigma_v$ 反映时为 0，在恒等操作 $E$ 时为+2(如图 2.13 所示)。

与 $H_2O$ 分子一样，$NH_3$ 的分子轨道也能通过类似的方式构造出来。其中，$(2p_z)_N$ 轨道属于对称类 $a_1$；简并轨道$\{(2p_x)_N, (2p_y)_N\}$属于对称类 e。三个氢原子轨道分别划分到一个 $a_1$ 轨道以及两个 e 类的简并轨道上。这些轨道可以组合成一个 $2a_1$ 成键轨道，一个 $3a_1$ 非键轨道，一个 $4a_1$ 反键轨道以及两个二重简并的 1e(成键)、2e(反键)轨道，如图 2.14 所示。$NH_3$ 分子的基态电子排布为$(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$，该电子态的符号为$^1A_1$。

33

$NH_3$ 分子的第一激发态的电子排布为$(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^1(4a_1)^1$，此时分子产生两个能级$^3A_1$ 和$^1A_1$。

通过氨的例子我们可以将二重简并表示的直乘积与不可约表示联系起来。当一个电子从成键轨道 1e 跃迁到反键轨道 2e 时，生成的激发态电子排布为$(2a_1)^2(1e)^3(3a_1)^2(2e)^1$。这个激发过程可以通过 E×E 来描述，其矩阵的特征标分别

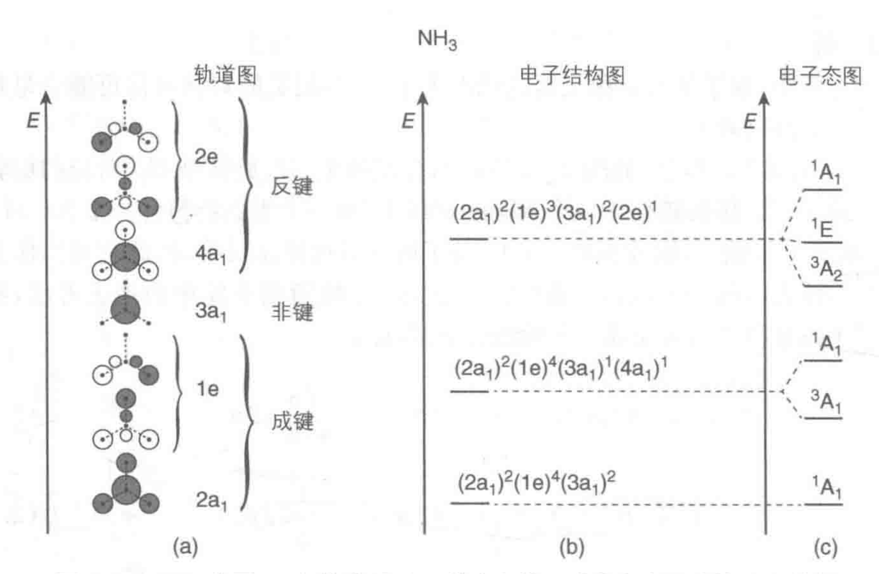



**图 2.14 $NH_3$ 分子：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级**

为：$\chi(E)=(2)^2=4,\chi(C_3)=(-1)^2=1,\chi(\sigma_v)=(0)^2=0$。而将 $A_1$、$A_2$ 以及 E 的特征标相加也能得到相同的结果。① 这意味着直乘积表示可以简化成相应的不可约表示的和，即：

$$E\times E=A_1+A_2+E$$

当分子处于上述激发态分布时，三重态的能量最低，原因在于：三重态波函数是对称的，总的波函数一定呈反对称（泡利原理）。由泡利不相容原理，$^1A_2$、$^3A_1$ 和 $^3E$ 电子态不符合上述条件，所以能量最低的电子态只能是 $^3A_2$。

上述方法可以应用到任意的直乘积的表示中。

## 2.8 典型的有机分子

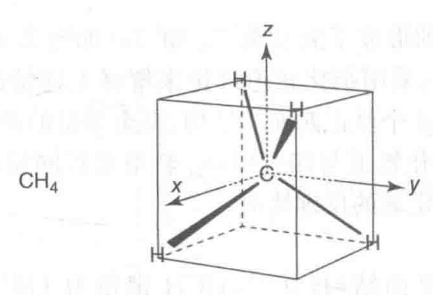
### 2.8.1 甲烷

甲烷分子呈四面体对称结构，属于点群 $T_d$，其中包含二重(E)和三重(T)简并表示，如图 2.15 所示。

甲烷分子中涉及的原子轨道包括碳原子的 2s、2p 轨道以及四个氢原子的 1s 轨道。在该点群中，$(2s)_C$ 轨道是全对称的($a_1$)，三个$(2p)_C$ 轨道则组成一个三重简并集合($t_2$)。

位于其中心处具有 C 原子的立方体的交替拐角处的四个$(1s)_H$ 轨道可以组合成四组轨道。相组合产生与$(2s)_C$ 轨道($a_1$)结合的完全对称的轨道($a_1$)，产生键合

① 可用简化公式。详见参考文献[10]。




| $T_d$ | $E$ | $8C_3$ | $6\sigma_d$ | $6S_4$ | $3C_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | | $x^2+y^2+z^2$ |
| $A_2$ | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | | |
| E | +2 | −1 | 0 | 0 | +2 | | $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$ |
| $T_1$ | +3 | 0 | −1 | +1 | −1 | $(R_x, R_y, R_z)$ | |
| $T_2$ | +3 | 0 | +1 | −1 | −1 | $(x, y, z)$ | $(xy, xz, yz)$ |

**图 2.15 $CH_4$ 分子中的对称元素和 $T_d$ 点群**

$(2a_1)$和反键$(3a_1)$MO。氢的另外三个组轨道是简并的$(t_2)$并与具有相同对称性$(t_2)$的三$(2p)_C$轨道组合，产生键合$(1t_2)$和反向$(2t_2)$MO（如图 2.16 所示）。基态电子构型为$(2a_1)_2(1t_2)_6$，基态为$^1A_1$。应该注意的是，四个成键轨道中的每一个都在四个 C—H 键上离域，这也解释了四个 C—H 键等价的原因。

34

当一个电子从成键轨道 $1t_2$ 跃迁到反键轨道 $3a_1$ 上时，产生的激发态电子排布

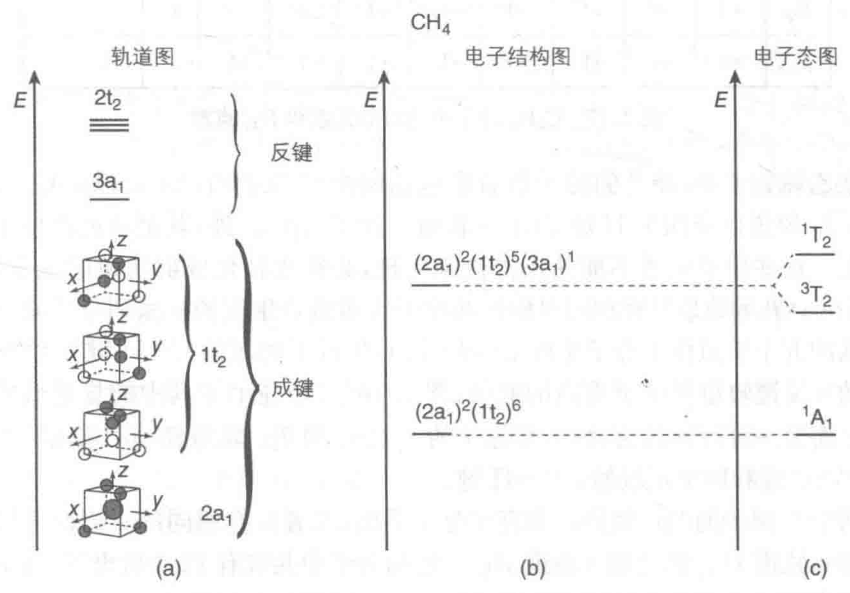



**图 2.16 $CH_4$ 分子：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级**

35

为$(2a_1)^2(1t_2)^5(3a_1)^1$，即形成了激发态$^3T_2$和$^1T_2$(如图 2.16 所示)。从几何和化学角度上看，我们也可以采用杂化轨道理论来解释上述情况。C 原子的 2s 和 2p 轨道通过 $sp^3$ 杂化生成 4 个呈正四面体结构、完全等价的杂化轨道，每个轨道都指向一个氢原子。这些杂化轨道与四个$(1s)_H$ 轨道进行同相或异相交叠，生成四个定域的成键轨道和四个定域的反键轨道。

### 2.8.2 乙烯

$C_2H_4$ 分子呈一个平面结构，其中，HCH 键角为 118°，属于 $D_{2h}$ 点群，如图 2.17 所示。

$C_2H_4$

| $D_{2h}$ | $E$ | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $i$ | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_g$ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | | $x^2, y^2, z^2$ |
| $B_{1g}$ | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | −1 | −1 | $R_z$ | $xy$ |
| $B_{2g}$ | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | $R_y$ | $xz$ |
| $B_{3g}$ | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | $R_x$ | $yz$ |
| $A_u$ | +1 | +1 | +1 | +1 | −1 | −1 | −1 | −1 | | |
| $B_{1u}$ | +1 | +1 | −1 | −1 | −1 | −1 | +1 | +1 | $z$ | |
| $B_{2u}$ | +1 | −1 | +1 | −1 | −1 | +1 | −1 | +1 | $y$ | |
| $B_{3u}$ | +1 | −1 | −1 | +1 | −1 | +1 | +1 | −1 | $x$ | |

**图 2.17 $C_2H_4$ 分子中的对称元素和 $D_{2h}$ 点群**

在乙烯分子中，涉及的原子价轨道包括两个 C 原子的$(2s)_C$、$(2p_x)_C$、$(2p_y)_C$和$(2p_z)_C$ 轨道以及四个 H 原子的 1s 轨道。除了$(2p_x)_C$ 外，其余轨道都位于分子平面上。这些原子轨道不能使用群论来处理，必须先转化成群轨道的一个基组。图 2.18(a)显示的是具有相同对称性的原子轨道组合生成的一系列分子轨道。能量最低的五个轨道位于分子平面上(即 σ 键)，生成了离域的 C—H 键和 C—C 键。对应的 σ 反键轨道则位于更高的能级，图 2.18(a)还显示了其中能量最低的 $3b_{1u}$ 轨道。而另一种解释认为，每个 C 原子的 2s、$2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道经 $sp^2$ 杂化后生成了一个 C—C 键和四个定域的 σ C—H 键。

36

两个 C 原子的 $2p_x$ 轨道都垂直于分子平面，二者具有相同的对称性并可组合成成键 π 轨道 $1b_{3u}$ 和反键 π 轨道 $1b_{2g}$。乙烯分子中共含有 12 个价电子，其基态电子排布为：

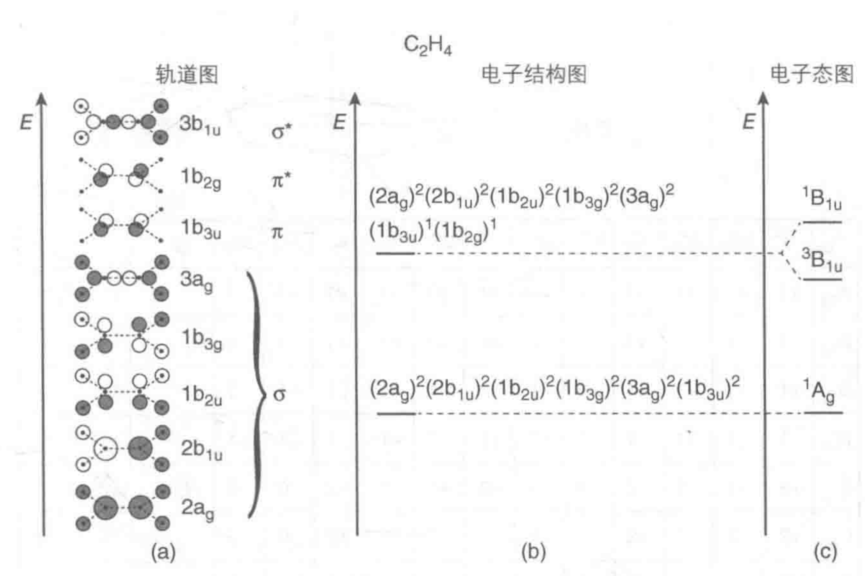



**图 2.18 $C_2H_4$ 分子：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级**

$$(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(1b_{3g})^2(3a_g)^2(1b_{3u})^2$$

最外层的一对电子占据了定域的 π 成键轨道，如图 2.18(a)所示。此时，分子的电子态为$^1A_g$ 基态，分子呈平面结构，因为 C—C 键的扭转会减少 π 轨道的重叠从而降低了分子的键能。

当一个电子从 π 成键轨道 $1b_{3u}$ 迁移到 $\pi^*$ 反键轨道 $1b_{2g}$($\pi\to\pi^*$ 迁移)上时，会得到如下的激发态排布：

$$(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(1b_{3g})^2(3a_g)^2(1b_{3u})^1(1b_{2g})^1$$

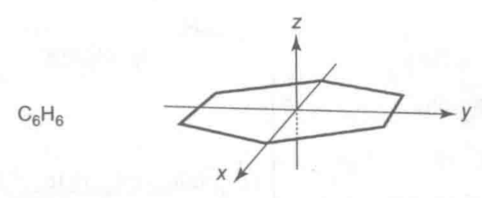
此时，分子处于$^3B_{1u}$ 或$^1B_{1u}$ 激发态。在这些激发态中，C—C π 键发生断裂，C—C σ 键的旋转将不会被束缚。实际上，旋转成 90°时的扭曲构型是有利的，原因在于它减少了$(2p_x)_C$ 轨道上电子间排斥力。在 7.2.2 节我们将会看到，这个现象在光化学中有重要的作用，因为在取代烯烃的 $\pi\to\pi^*$ 激发过程中，σ 键的旋转可以导致顺反异构。

### 2.8.3 苯

$C_6H_6$ 分子属于点群 $D_{6h}$，它包含很多的对称元素和简并的对称类，如图 2.19 所示。

37

根据平面对称性我们可以把 30 个原子价轨道(其中包括每个 C 原子的 2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 轨道以及每个 H 原子的 1s 轨道)分成 2 组：24 个 C 2s、$2p_x$、$2p_y$ 轨道和 H 1s 轨道以及 6 个 C $2p_z$ 轨道。前者处于分子平面上并组合成 12 个 σ 成键轨道和 12 个 $\sigma^*$ 反键轨道；后者则关于分子平面反对称。在光谱学的讨论中，我们可以忽略 12 个 σ 成键轨道和 12 个 $\sigma^*$ 反键轨道，而把重点放在 6 个 $2p_z$ 轨道上。原因在于前者的能量要么太低要么太高，后者则可组合成三个 π 成键轨道和三个




| $D_{6h}$ | $E$ | $2C_6$ | $2C_3$ | $C_2$ | $3C_2'$ | $3C_2''$ | $i$ | $2S_3$ | $2S_6$ | $\sigma_h$ | $3\sigma_d$ | $3\sigma_v$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | | $x^2+y^2, z^2$ |
| $A_{2g}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | +1 | +1 | −1 | −1 | $R_z$ | |
| $B_{1g}$ | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | | |
| $B_{2g}$ | +1 | −1 | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | −1 | +1 | −1 | −1 | +1 | | |
| $E_{1g}$ | +2 | +1 | −1 | −2 | 0 | 0 | +2 | +1 | −1 | −2 | 0 | 0 | $(R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$ |
| $E_{2g}$ | +2 | −1 | −1 | +2 | 0 | 0 | +2 | −1 | −1 | +2 | 0 | 0 | | $(x^2-y^2, xy)$ |
| $A_{1u}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | | |
| $A_{2u}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | +1 | +1 | $z$ | |
| $B_{1u}$ | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | | |
| $B_{2u}$ | +1 | −1 | +1 | −1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | +1 | −1 | | |
| $E_{1u}$ | +2 | +1 | −1 | −2 | 0 | 0 | −2 | −1 | +1 | +2 | 0 | 0 | $(x, y)$ | |
| $E_{2u}$ | +2 | −1 | −1 | +2 | 0 | 0 | −2 | +1 | +1 | −2 | 0 | 0 | | |

**图 2.19　$C_6H_6$ 分子中的对称元素以及 $D_{6h}$ 点群**

$\pi^*$ 反键轨道，其能量介于 $\sigma$ 成键轨道和 $\sigma^*$ 反键轨道之间，并能形成能量更高的已占轨道和能量更低的未占轨道。由于 6 个 $2p_z$ 轨道是等价的，分子轨道则可直接写为[如图 2.20(a)所示]：

38

$$\phi_1=(2p_z)_1+(2p_z)_2+(2p_z)_3+(2p_z)_4+(2p_z)_5+(2p_z)_6 \qquad (2.20)$$

它关于六次轴、二次轴、三次轴以及 6 个 $\sigma_v$、$\sigma_d$ 面对称，并关于 $\sigma_h$ 面反对称，其中六 $C_2$ 与 $C_6$ 相互垂直。因此，$\phi_1$ 属于 $D_{6h}$ 点群中的 $a_2$ 表示。其对应的反键轨道为[如图 2.20(a)所示]：

$$\phi_2=(2p_z)_1-(2p_z)_2+(2p_z)_3-(2p_z)_4+(2p_z)_5-(2p_z)_6 \qquad (2.21)$$

它关于 $C_6$、$C_2$、$\sigma_d$ 反对称，关于 $C_3$、$\sigma_v$ 对称。其中，$C_2$ 处于各个 $\sigma_d$ 的交线上并与 $C_6$ 相互垂直。经群论分析可知，其他 4 个轨道可成对地划分到对称类 $e_{1g}$ 和 $e_{2u}$ 中，如图 2.20(a)所示。

一个苯分子中含有 30 个价电子：在能量最低的电子构型中，24 个电子位于

39

12 个能级较低的 $\sigma$ 成键轨道上，其余 6 个电子则填充在 $\pi$ 成键轨道 $a_{2u}$、$e_{1g}$ 上，即：

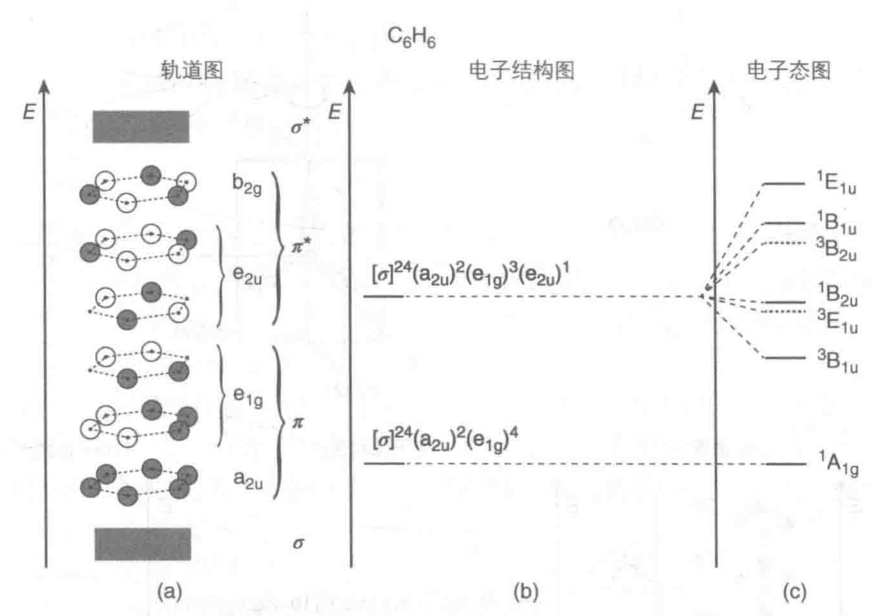



**图 2.20　$C_6H_6$ 分子：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级（点画线表示由于光谱重叠未在实验中观察到的激发态）**

$$[\sigma]^{24}(a_{2u})^2(e_{1g})^4$$

该电子排布所对应的电子态为$^1A_1$ 基态。当一个电子从 $e_{1g}$ 跃迁到 $e_{2u}$ 时可得到电子排布：

$$[\sigma]^{24}(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$$

由直乘积得到三个电子态，即：

$$E_{1g}\times E_{2u}=B_{1u}+B_{2u}+E_{1u} \tag{2.22}$$

其中，每个电子态都可能包含单重态或三重态。实验结果显示，苯在 256 nm、200 nm、180 nm 处有三个吸收带，分别与$^1A_{1g}$ 基态跃迁到$^1B_{2u}$、$^1B_{1u}$、$^1E_{1u}$ 激发态相对应。

### 2.8.4　甲醛

甲醛($CH_2O$)分子呈一个平面结构，其中 HCH 键的键角为 121°（如图 2.21 所示）。

与 $H_2O$ 一样，甲醛分子也属于 $C_{2v}$ 点群（如图 2.10 所示）。其涉及的原子轨道包括 C、O 原子的 2s、2p 轨道以及两个 H 原子的 1s 轨道。其中，$(2s)_C$、$(2p_z)_C$、$(2s)_O$、$(2p_z)_O$ 以及线性组合轨道$(1s+1s)_H$ 属于 $a_1$ 类；$(2p_x)_C$ 和$(2p_x)_O$ 属于 $b_1$ 类；$(2p_y)_C$、$(2p_y)_O$ 和$(1s-1s)_H$ 属于 $b_2$ 类。$a_1$ 对称性的原子轨道组合生成五个 σ 分子轨道，如图 2.21(a)所示，包括涉及一个 C 和两个 H 原子的 $3a_1$ 成键轨道，涉及 C 和 O 的 $4a_1$ 成键轨道，非键轨道 $5a_1$ 以及两个反键轨道 $6a_1$、$7a_1$；C、O 的两个 $b_1$ 轨道组合生成一个 $1b_1$ 成键和一个 $2b_1$ 反键 π 轨道；C、H 的三个 $b_2$ 轨道组合成

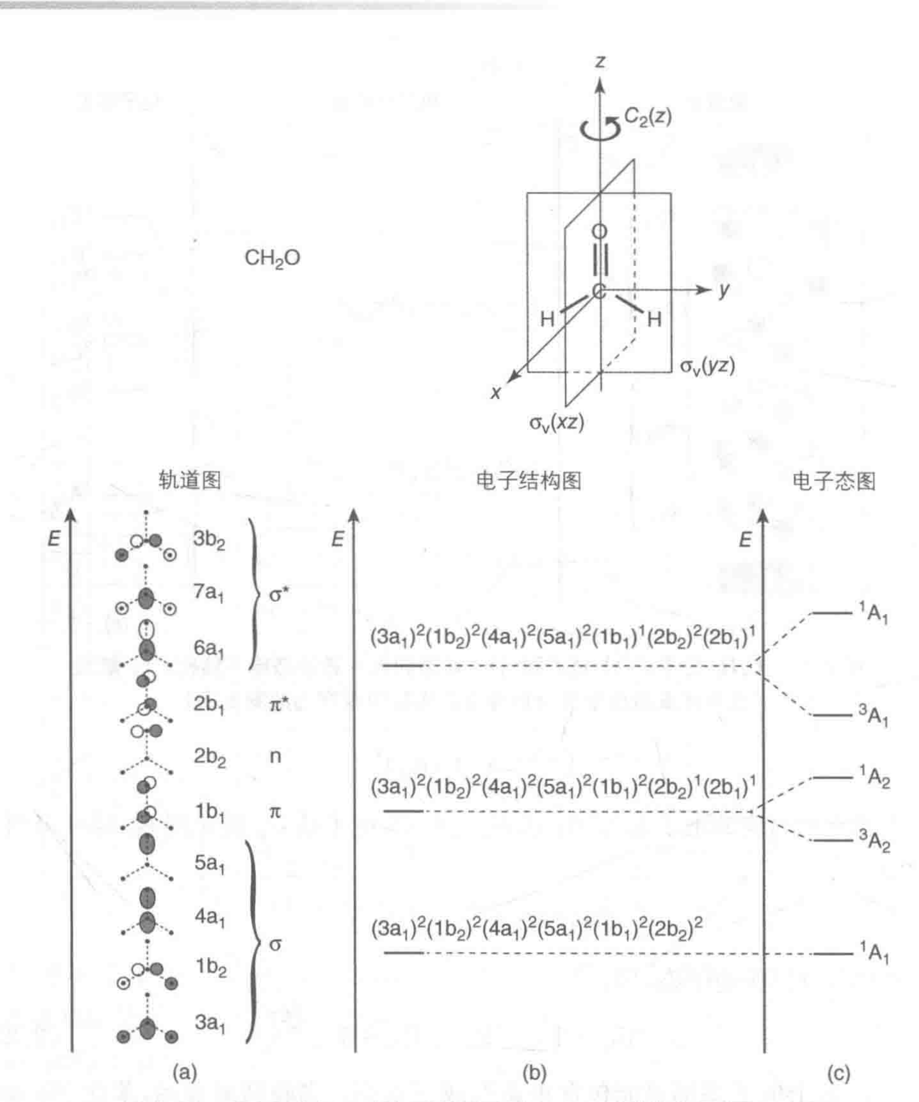



**图 2.21　$CH_2O$ 分子：对称元素显示属于 $C_{2v}$ 点群的分子(图 2.10)**
**(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级**

$1b_2$ 成键和 $3b_2$ 反键 σ 轨道；非键轨道 $2b_2$ 则位于 O 原子上。不考虑 C、O 内层 1s 轨道上的 4 个电子，共有 12 个电子填充在分子轨道上，如图 2.21(b)所示。得到的基态电子排布为：

$$(3a_1)^2(1b_2)^2(4a_1)^2(5a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2$$

此时分子处于 $^1A_1$ 基态[如图 2.21(c)所示]。当一个电子从非键轨道 $2b_2$ 跃迁到反键 π 轨道 $2b_1$ 上时(一般写作 $n\rightarrow\pi^*$)，可得到如下激发态构型：

$$(3a_1)^2(1b_2)^2(4a_1)^2(5a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^1(2b_1)^1$$

即分子处于 $^1A_2$ 和 $^3A_2$ 激发态。由于 C—O 的 $2b_1$ 轨道具有 π 反键轨道的特征，激

发态的甲醛分子不再呈一个平面结构，见 4.4.5 节。

当电子从成键 π 轨道 $1b_1$ 跃迁到反键 π 轨道 $2b_1$ 上时(即 $\pi \rightarrow \pi^*$ 迁移，与乙烯类似)得到的激发态电子排布如下： 40

$$(3a_1)^2(1b_2)^2(4a_1)^2(5a_1)^2(1b_1)^1(2b_2)^2(2b_1)^1$$

即得到激发态 $^1A_1$ 和 $^3A_1$。稍后我们将看到(见 3.1.2 节)，根据对称性原理，$^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ 转变是跃迁禁阻的，但由于分子的振动作用，在 270 nm 处仍会出现低强度吸收带($\varepsilon_{max}=100M^{-1}\ cm^{-1}$)。而 $^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 转变符合对称性原理，会在较短波长处(185 nm)产生紫外吸收。

我们可以注意到，由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 迁移所引起的单重态-三重态裂分比对应的 $n \rightarrow \pi^*$ 迁移更强，如图 2.21(c)所示。原因在于：电子间排斥力由分子轨道(每个分子轨道可包含两个独立的电子)的空间重叠程度决定，前者的轨道交叠程度比后者大，所以裂分程度也更大。 41

在有机光化学[7,11]中，我们通常使用如图 2.22 所示的电子能级图。其中单重态和三重态分别使用 $S_n$ 和 $T_n$ 表示，$n=0$ 表示单重基态，$n=1,2,\cdots$则分别对应各种不同种类的激发态。在电子能级图中，三重态的能级谱线一般放在单重态的右边。而且，由于一个激发态的“化学”性质与包含未成对电子的轨道密切相关，我们可以结合电子态符号来标明参与跃迁的电子轨道。尤其在有机分子中经常存在一个闭壳基态电子构型，上述情况将更加普遍(例如，单重基态、一对单重和三重激发态、最低多重激发态)。这种电子态能级图也被称为雅布伦斯基(Jablonski)能级图，在描述光吸收以及光激发后的光物理和光化学过程中被广泛使用。



**图 2.22 甲醛的 Jablonski 型能级图**

## 2.9 过渡金属配合物

### 2.9.1 基本概念

过渡金属配合物，常称作配位化合物，从光物理和光化学的观点来看，是无机分子中最重要的种类。通常，金属配合物高度对称，并包含具有开壳 d 轨道结构的过渡金属元素。在过渡金属离子中，d 轨道(图 2.23)参与了金属配合物分子轨道的构建。与有机分子类似的是，通过分子轨道的电子构型，我们也可以构建过渡金属配合物的状态能级图[5,12]。 42

八面体化合物是一个最常见且有趣的金属配合物家族。其中，一个金属原子或者更常见的是一个金属离子被六个配体以八面体几何形状包围(图 2.24)。常

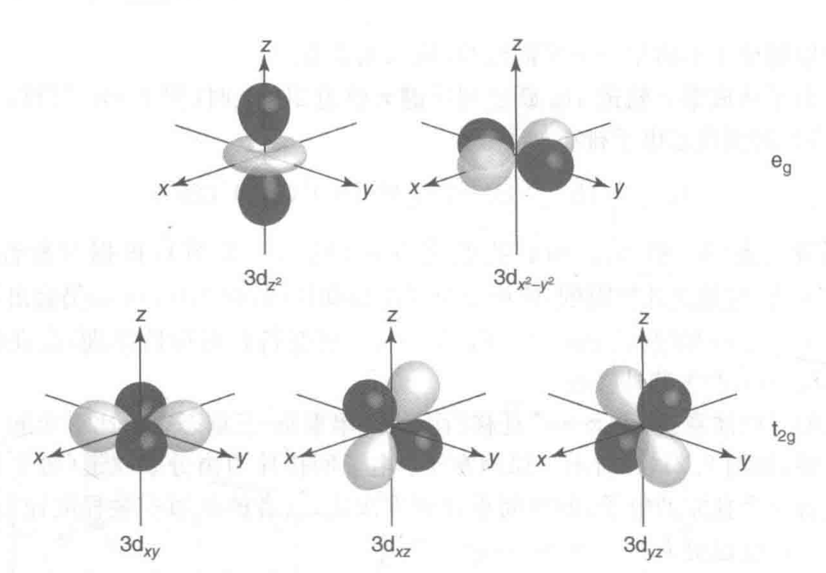
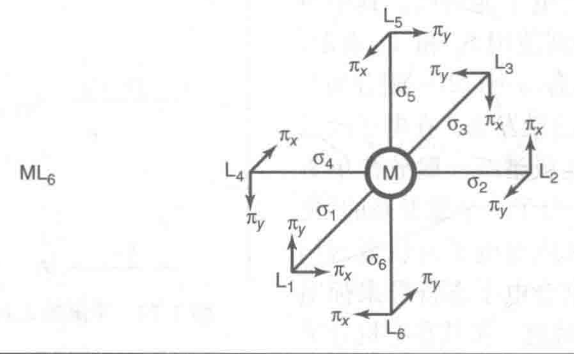



**图 2.23　d 原子轨道被称为笛卡儿坐标；$e_g$ 和 $t_{2g}$ 是八面体几何中对称的种类**




| $O_h$ | $E$ | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2$ | $S_2=i$ | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_{1g}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | | $x^2+y^2+z^2$ |
| $A_{1u}$ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | | |
| $A_{2g}$ | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | −1 | +1 | +1 | −1 | | |
| $A_{2u}$ | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | −1 | +1 | −1 | −1 | +1 | | |
| $E_g$ | +2 | −1 | 0 | 0 | +2 | +2 | 0 | −1 | +2 | 0 | | $(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$ |
| $E_u$ | +2 | −1 | 0 | 0 | +2 | −2 | 0 | +1 | −2 | 0 | | |
| $T_{1g}$ | +3 | 0 | −1 | +1 | −1 | +3 | +1 | 0 | −1 | −1 | $(R_x, R_y, R_z)$ | |
| $T_{1u}$ | +3 | 0 | −1 | +1 | −1 | −3 | −1 | 0 | +1 | +1 | $(x, y, z)$ | |
| $T_{2g}$ | +3 | 0 | +1 | −1 | −1 | +3 | −1 | 0 | −1 | +1 | | $(xz, yz, xy)$ |
| $T_{2u}$ | +3 | 0 | +1 | −1 | −1 | −3 | +1 | 0 | +1 | +1 | | |

**图 2.24　在 $ML_6$ 金属配合物中的对称元素和 $O_h$ 点群的字符表**

见的配体有 $NH_3$、$H_2O$、$CN^-$ 和 $Cl^-$。假设六个配体都相同，并且不考虑多元配体内在的几何形状，则 $ML_6$ 配合物就属于 $O_h$ 点群。如果 M 属于第一行过渡金属，配体 L 的轨道能通过 σ 和 π 键作用与金属轨道交叠(之后称为 σ 和 π 配体轨道)，则分子轨道可以通过如下方式构成。

(1) 金属轨道。金属离子的 9 个价层轨道需要考虑，分别是：3d、4s 和 4p 轨道。在 $O_h$ 点群中，依据几何构型，这些轨道可以进行如下分类：

$$(3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}) \qquad e_g$$
$$(3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}) \qquad t_{2g}$$
$$(4s) \qquad a_{1g}$$
$$(4p_x, 4p_y, 4p_z) \qquad t_{1u}$$

其中，$e_g$ 和 $a_{1g}$ 轨道只能形成 σ 键，$t_{2g}$ 轨道仅能形成 π 键，而 $t_{1u}$ 轨道能形成两种价键。

(2) 配体轨道。单独的配体 σ 轨道能够组合成六个群轨道。每个群轨道都能与金属中可以成 σ 键的轨道进行有效重叠。配体轨道则通过具有相同的对称性的配体 σ 轨道的线性组合而成。(例如，配体的 σ 轨道与 $4p_x$ 金属轨道经线性组合后在 $+x$ 的方向上是正号，而在 $-x$ 方向上为负号，即 $\sigma_1-\sigma_3$ 组合，如表 2.2 所示。)类似地，12 个独立的配体 π 轨道(图 2.24)被组合成 12 个对称轨道；其中 6 个轨道的对称性与 6 个金属 π 轨道相同，二者可以相互匹配。而另外 6 个没有对应的金属轨道与其匹配，因此只能在金属配合物中组成非键轨道。表 2.2 中列出了所有的 σ、π 金属轨道以及配体轨道。

44

**表 2.2 八面体配合物的轨道对称分类**

| 对称代表 | 金属轨道 | σ 和 π 配体轨道结合 | |
|---|---|---|---|
| $a_{1g}$ | 4s | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ | |
| $e_g$ | $3d_{z^2}$ | $\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$ | |
| | $3d_{x^2-y^2}$ | $1/2(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$ | |
| $t_{1u}$ | $4p_x$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$ | $1/2(\pi_{2y}+\pi_{5x}-\pi_{4x}-\pi_{6y})$ |
| | $4p_y$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$ | $1/2(\pi_{1x}+\pi_{5y}-\pi_{3y}-\pi_{6x})$ |
| | $4p_z$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$ | $1/2(\pi_{1y}+\pi_{2x}-\pi_{3x}-\pi_{4y})$ |

续 表

| 对称代表 | 金属轨道 | σ 和 π 配体轨道结合 | |
|---|---|---|---|
| $t_{2g}$ | $3d_{xy}$ | | $1/2(\pi_{1x}+\pi_{2y}+\pi_{3y}+\pi_{4x})$ |
| | $3d_{xz}$ | | $1/2(\pi_{1y}+\pi_{5x}+\pi_{3x}+\pi_{6y})$ |
| | $3d_{yz}$ | | $1/2(\pi_{2x}+\pi_{5y}+\pi_{4y}+\pi_{6x})$ |
| $t_{2u}$ | | | $1/2(\pi_{2y}-\pi_{5x}-\pi_{4x}+\pi_{6y})$ |
| | | | $1/2(\pi_{1x}-\pi_{5y}-\pi_{3y}+\pi_{6x})$ |
| | | | $1/2(\pi_{1y}-\pi_{2x}-\pi_{3x}+\pi_{4y})$ |
| $t_{1g}$ | | | $1/2(\pi_{1y}-\pi_{5x}+\pi_{3x}-\pi_{6y})$ |
| | | | $1/2(\pi_{2x}-\pi_{5y}+\pi_{4y}-\pi_{6x})$ |
| | | | $1/2(\pi_{1x}-\pi_{2y}+\pi_{3y}-\pi_{4x})$ |

(3) 分子轨道。具有相同对称性的金属和配体轨道相互组合形成配合物的成键以及反键分子轨道。分子轨道的一般公式如下：

$$\varphi = a_M\varphi_M + a_L\varphi_L \tag{2.23}$$

式中，$\varphi_M$ 和 $\varphi_L$ 分别表示金属和配体轨道的组合，$a_M$ 和 $a_L$ 为它们的系数，服从标准正交化。得到的分子轨道一般用适当的对称性标签标示出来，比如用星号表示反键。我们还可获知相对的分子轨道能级顺序并得到相应的轨道能级图，如图 2.25 所示。当配合物中的配体没有 π 轨道或者包含两种不同类型的 π 轨道时，上述的方法依然适用(后面将会介绍)。轨道的相对能级顺序一旦确定，价电子就可以分配到最低能级轨道上。

下面列出了这些能级图的一些重要特征。

(1) 配体的 σ 轨道的能量小于金属 σ 轨道的能量。根据该理论，当形成一个分子轨道时，能量上与分子轨道更接近的组成轨道的贡献更多。因此，与金属轨道相比，配体轨道在六个成键 σ 分子轨道性质中所占的比例更大。另一种理论认为，σ 成键分子轨道的电子云密度集中在配体上而不是金属上；而 $\sigma^*$ 分子轨道的情况则正好相反。

45

(2) 靠近图表中心的 $e_g$ 和 $t_{2g}$ 轨道主要位于金属元素上。二者的能量差 Δ 等于晶体场理论中晶体的稳定化能，其值可能小于分子间的排斥能(根据拉卡参数)[13]。这种情况下，在 $t_{2g}$ 轨道完全填满前，电子会首先占据 $e_g$ 轨道。

(3) 当配体中不存在 π 轨道时(如 $NH_3$)，$t_{2g}$ 分子轨道纯粹由金属的 d 轨道构成(非键轨道)。此时，金属配合物的轨道能级图如图 2.26 所示。

(4) 如果配体只存在 π 轨道，且其能量比金属 $t_{2g}$ 轨道能量低(例如，氟离子和氧离子配体)，π 相互作用将使金属的 $t_{2g}$ 轨道变得不稳定，Δ 值也会比只有 σ 单独作用时要低，如图 2.27(a)(b)所示。该类型配合物的完整能级图如图 2.25 所示。

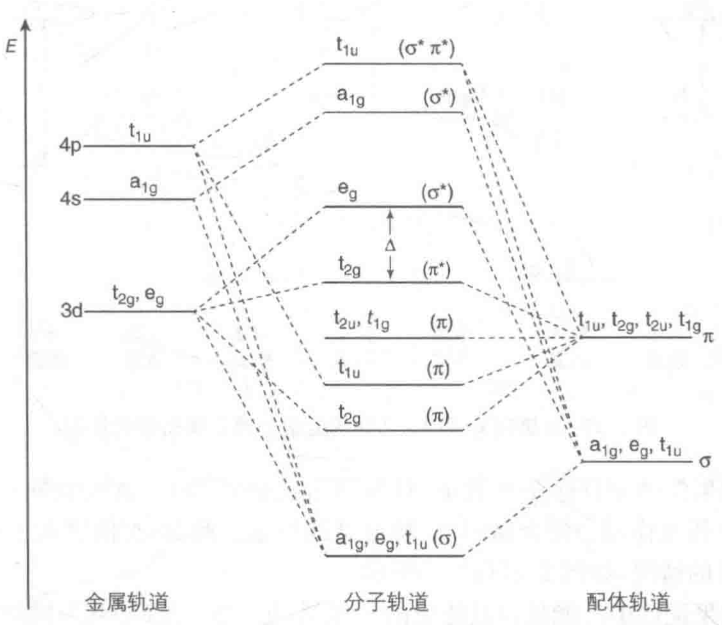



图 2.25 包含 σ 和 π 轨道配体的八面体配合物的分子轨道能级图

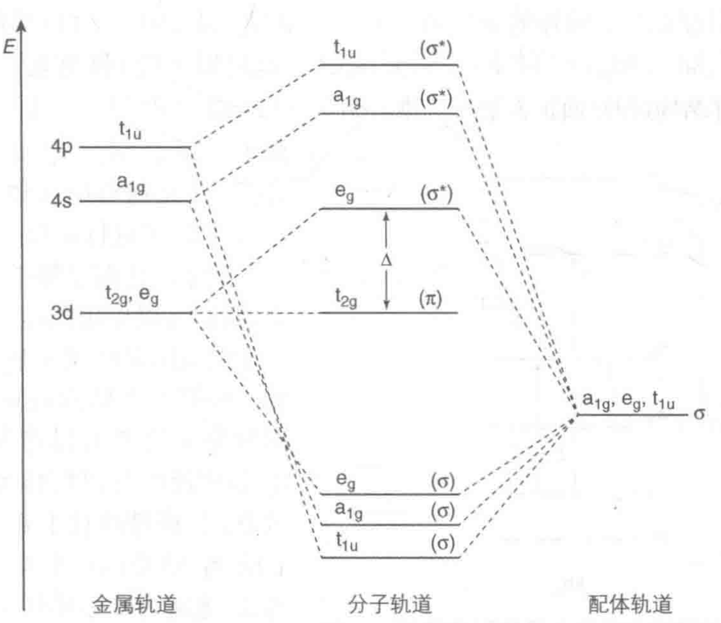



图 2.26 不含 π 轨道配体的八面体配合物的分子能图

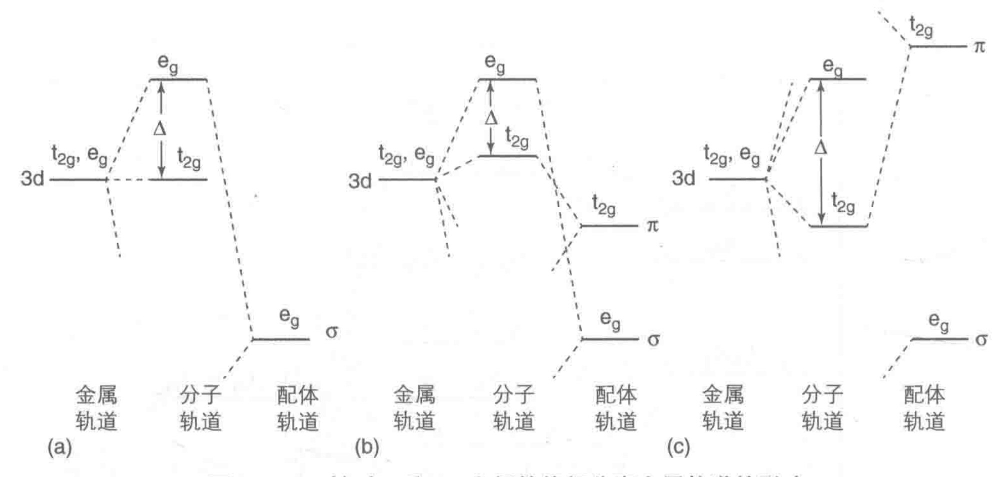



图 2.27 π键对 $e_g$ 和 $t_{2g}$ 之间的能级分离金属轨道的影响

46 (5) 如果配体中只存在π轨道，且其能量比金属的 $t_{2g}$ 轨道能量高(如 $Ph_3P$、$Et_2S$ 等)，π相互作用会使金属的 $t_{2g}$ 轨道更加稳定。此时，Δ值将大于只有单独σ相互作用时的情况，如图 2.27(a)(c)所示。

47 (6) 如果配体中高能量和低能量的π轨道(如 $CN^-$、CO、$Cl^-$)同时存在，则二者的净效应取决于这两种配体π轨道与金属 $t_{2g}$ 轨道相互作用的竞争结果。

原则上，分子轨道的处理方法在应用于配合物中时不必考虑其对称性。然而，在处理具有较少对称性配合物时，其难度急剧增加。在 $T_d$ 对称结构中(即四面体配合物)，只存在一个纯粹的σ轨道 4s($a_1$)。其中，$3d_z^2$、$3d_{x^2-y^2}$(e)是纯粹的π轨道；而 $3d_{xy}$、$3d_{xz}$、$3d_{yz}$($t_2$)以及 $4p_x$、$4p_y$、$4p_z$($t_2$)既可以生成σ键也能生成π键。对于 $D_{4h}$ 对称结构(即平面正方形配合物)，$3d_z^2$($a_{1g}$)、4s($a_{1g}$)和 $3d_{x^2-y^2}$($b_{1g}$)是纯粹的σ轨道。$3d_{xz}$、$3d_{yz}$($e_g$)、$3d_{xy}$($b_{2g}$)和 $4p_z$($a_{2u}$)是纯粹的π轨道；而 $4p_x$、$4p_y$($e_u$)均可进行σ和π成键。

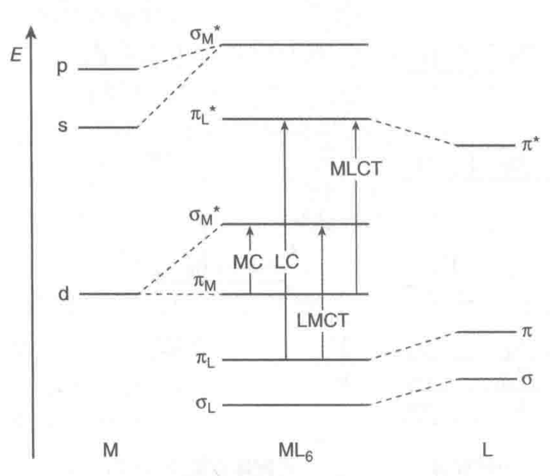



图 2.28 一种过渡金属的八面体配合物的分子轨道图解。(箭头表示四种基于定域分子轨道结构的转换)

为了简化图表和考虑光激发效应，我们可以使用如图 2.28 所示的分子能级图来描述一个八面体配合物。根据主要轨道的贡献大小，不同的分子轨道可以简便地划分为① 强成键的并以配体为中心的 $\sigma_L$ 轨道；② 成键的且主要以配体为中心的 $\pi_L$ 轨道；③ 本质上为非成键的、以金属为中心且具有 $t_{2g}$ 对称性的 $\pi_M$ 轨道；④ 反键的、主要以金属为中心且具有 $e_g$ 对称性的 $\pi_M^*$ 轨

道；⑤ 反键的、主要以配体为中心的 $\pi_L^*$ 轨道；⑥ 强反键的、主要以金属为中心的 $\sigma_M^*$ 轨道。在一个 $d^n$ 金属离子八面体配合物的基态电子排布中，$\sigma_L$ 和 $\pi_L$ 轨道全部被填充，而 $n$ 电子则占据在 $\pi_M$ 和 $\sigma_M^*$ 型轨道上。

对于有机分子，当电子从已占轨道跃迁到空轨道时，即可从一个基态分布得到一个激发态分布。当能量相对较低时，人们期望找到以下几种电子跃迁（如图 2.28 所示）：由 $\pi_M$ 轨道跃迁到 $\sigma_M^*$ 轨道的金属中心（MC）；由 $\pi_L \to \pi_L^*$ 的配体中心（LC）跃迁；配体至金属电荷转移（LMCT）跃迁，如 $\pi_L \to \pi_M^*$；金属至配体电荷转移（MLCT）跃迁，如 $\pi_M \to \pi_L^*$。激发态电子构型的相对能量顺序取决于金属和配体的性质。低能量 MC 跃迁发生在第一行过渡金属元素中；当至少一个配体容易被氧化且金属元素容易被还原时，发生的是低能量的 LMCT 跃迁；而当金属元素容易被氧化、配体容易被还原时，发生的是低能量的 MLCT 跃迁；低能量的 LC 跃迁则发生在具有扩展的 $\pi$、$\pi^*$ 轨道的芳香族配体化合物中。 48

从概念上来说，配位化合物由电子构型到电子态的步骤并不比有机分子简单。正如前面所述，这是因为配合物一般具有较高的对称性（即具有更多的简并分子轨道）和开壳层基态构型（即部分占据的 HOMO）。

### 2.9.2 典型的金属配合物

在 Co(Ⅲ)、Ru(Ⅱ)和其他 $d^6$ 金属离子的八面体配合物中，$\sigma_L$ 和 $\pi_L$ 轨道被占满，基态的电子构型为一个闭壳层结构，如 HOMO 即 $\pi_M(t_{2g})^6$ 轨道也被电子完全占据。因此，有机分子的基态属于单重态，而激发态既可能是单重态也可能是三重态。在八面体的对称结构中，基态电子构型产生 $^1A_{1g}$ 态。以配合物 $[M(NH_3)_6]^{n+}$ 为例（如 M=Co 或 Ru），其配体中不存在 $\pi_L$ 和 $\pi_L^*$ 轨道，最低能量跃迁为 MC 跃迁，得到的电子构型为 $\pi_M(t_{2g})^5\sigma_M^*(e_g)^1$［如图 2.29(b)所示］。根据 $O_h$ 点群特征标表（如图 2.24 49

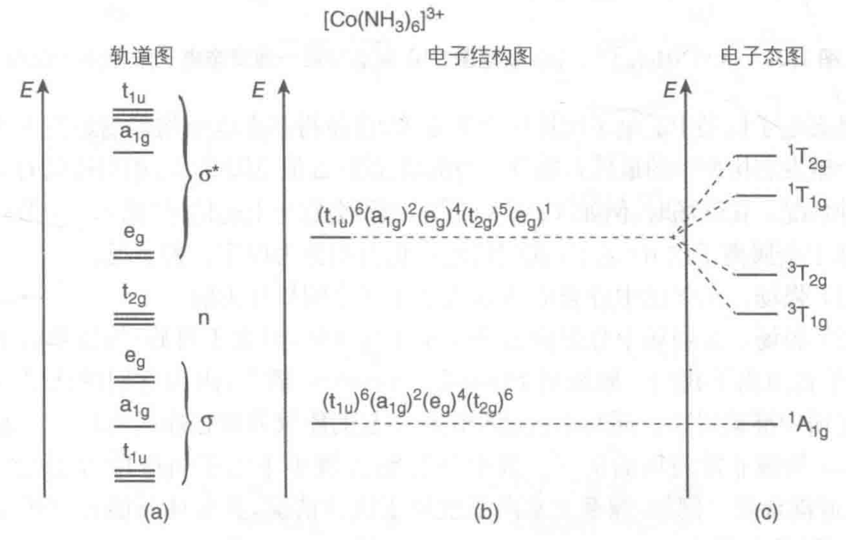



图 2.29 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级

所示)，$T_{2g}\times E_g$ 可以得到一个六重简并的对称类，并可直接约化为 $T_{1g}+T_{2g}$。因此，最终得到的激发态为单重态 $^1T_{1g}$、$^1T_{2g}$ 以及相应的三重态 $^3T_{1g}$、$^3T_{2g}$[如图 2.29(c)所示]。由于氨配体很难被氧化或还原，故 CT 电子态位于一个很高的能量上。

在 Cr(Ⅲ)配合物($d^3$ 金属离子)中，HOMO $\pi_M(t_{2g})$ 轨道上有三个电子。因此，这些配合物具有一个开壳层基态电子排布 $\pi_M(t_{2g})^3$，并可裂分成四重态和二重态。对于大部分 Cr(Ⅲ)配合物，例如$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$(如图 2.30 所示)，最低能量激发态($^2E_g$)属于基态电子构型(即内部结构激发态)。最低能量跃迁为 MC 跃迁，得到的 $\pi_M(t_{2g})^2\sigma_M^*(e_g)^1$ 排布也可裂分为四重、双重激发态。图 2.30 只显示了与光谱相关的激发态 $^4T_{2g}$ 和 $^4T_{1g}$。

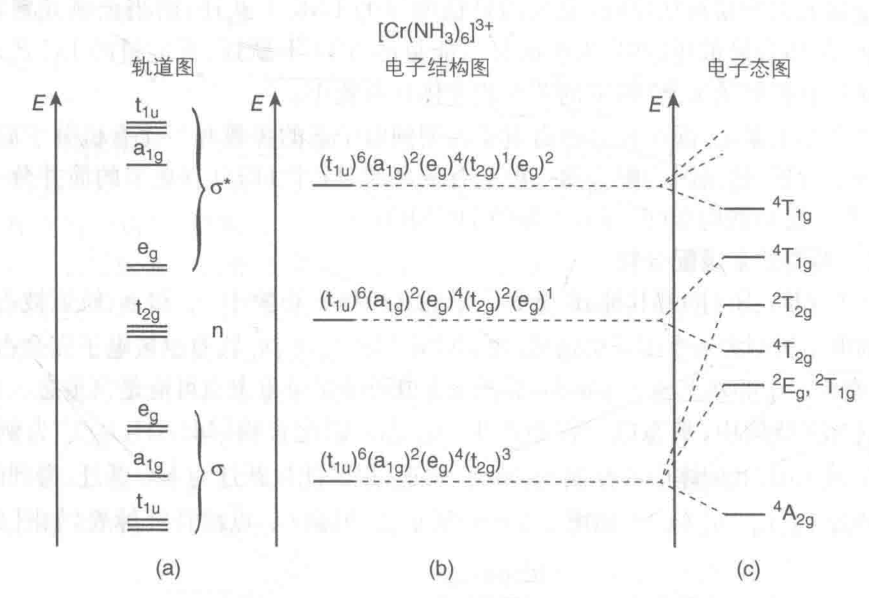



**图 2.30 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$：(a) 轨道图；(b) 基态和第一激发态电子结构；(c) 能级**

基态电子构型中的电子间排斥力非常大，这使得基态电子构型的最高态能量高于第一激发态构型中的最低态能量。当配场强度(Δ 值见图 2.27)相对较低时就会发生这种状况。在强场时，例如$[Cr(CN)_6]^{3-}$，则不会发生上述情况(见 8.5.4 节)。

50

基于金属离子的 d-电子，我们将配位化合物分为以下三种情况。

(1) 强场。在强场中分裂能 Δ 远大于电子之间排斥力能。

(2) 弱场。在弱场中分裂能 Δ 小于电子排斥能，但大于自旋-轨道耦合能。因此，对于自由离子我们一般采用 Russell - Saunders 耦合，因为它们的能量可以从原子光谱中准确得知。同时由扰动配位场引起的能级分裂也能简便地去考虑。

(3) 场强非常弱场的情况。其中分裂能 Δ 既小于电子间排斥力能也小于自旋-轨道耦合能。例如，镧系元素离子就属于这种情况，其配体不能有效扰动金属的 f 轨道(见专栏 2.2)。

## 专栏 2.2：$Nd^{3+}$ 配合物

在镧系元素离子配合物中，4f 价层轨道与配体轨道的相互作用非常小，其能级图可以近似地看成自由离子的能级图。这些配合物的光物理性质（包括吸收和发射）不受配体和溶剂性质的影响，这是因为 5s 和 5p 电子层对 4f 轨道电子具有很强的屏蔽作用。

通过 Russell - Saunders 耦合，我们可以近似地得到 $4f^n$ 构型的电子态，其能级差大约为 $10^4\ cm^{-1}$。通过自旋-轨道耦合这些能级进一步地裂分成 $J$ 值不同的电子态，其能级差在 $10^3\ cm^{-1}$ 左右。镧系元素离子配合物在基态时有单一、确定的 $J$ 值，而下一个最低 $J$ 值电子态的能量是 $kT$ 的许多倍，电子不会填充在该电子态的轨道上。通过配位场效应，这些光谱能级被裂分到斯塔克区域，但能级差也会随之缩小到 $10^2\ cm^{-1}$。

以 $Nd^{3+}$ 配合物为例（如图 2.31 所示）。这些配合物轨道能级图一般用 Nd 原子轨道能级图代替，其基态电子排布为：[Xe]$(4f)^3$。这种开壳电子排布可以产生 364 种微观状态。由 Hund 规则可知，最低能量态对应的是那些具有最高多重性($S=2$)、最高 $L(L=6)$ 的电子态，即电子态$^4I$。此时，$J$ 值可以取 $J=9/2(L-S)$，11/2，13/2 和 $15/2(L+S)$。

51

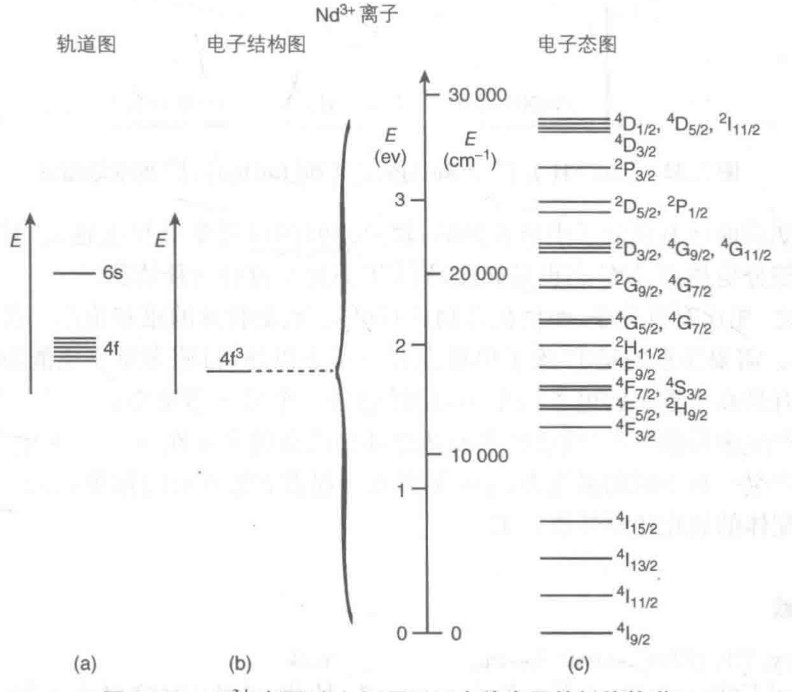



**图 2.31 $Nd^{3+}$ 离子；(a) 可用于三个价电子的低能轨道；(b) 基态电子结构；(c) 由基态结构引起的关系**

除了镧系元素离子配合物外，其他的一些配合物也具有开壳层基态分布。结果形成了一个具有高度多重性的基态以及低能量的内分布 MC 激发态。

图 2.32 显示的是$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$和$[Ru(bpy)_3]^{3+}$三个配合物的能量位置以及最低能级激发态的轨道特征。前面已经提到，氨配体很难被还原或被氧化。所以，$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$的 CT 激发态位于能量高的能级，最低激发态为 MC。然而，对于$[Ru(bpy)_3]^{2+}$，由于 Ru(Ⅱ)能够被氧化且 2,2′-联吡啶配体能够被还原，最低三重和单重激发态具有 MLCT 特征。在配合物$[Ru(bpy)_3]^{3+}$中，Ru(Ⅲ)离子易被还原，而 2,2′-联吡啶配体不难被氧化，所以从特征上看，其最低三重态和单重态为 LMCT。上述行为体现了光谱学和电化学性质之间的关联性，对此我们在 8.4 节再详细讨论。



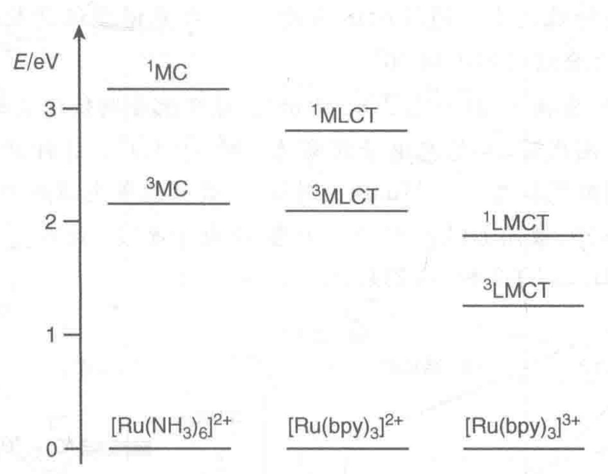



**图 2.32** $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$和$[Ru(bpy)_3]^{3+}$的能级图解

正如前面从有机分子中所看到的，轨道空间的位置重叠程度越大，其单重态-三重态裂分也越高，MC 态也是如此，而 CT 态则不符合这种情况。

总之，相比有机分子，配位化合物具有更复杂、更特殊的雅布伦斯基能级图(见 3.2 节)。需要注意的是① 除了单重态和三重态以外，自旋多重态也能发生，但每一个具有最高多重态的电子构型中，同样包含一个最低多重态；② 同一个基态构型可以产生多种激发态(这意味着该基态具有最高的多重性)；③ 一个电子构型可以至少产生一对不同的多重态；④ CT 激发态起着非常重要的作用，其能量位置与金属及配体的氧化还原性质有关。

## 参考文献

1. Softley, T.P. (1994) *Atomic Spectra*, Oxford University Press, New York.
2. Brown, J.M. (1998) *Molecular Spectroscopy*, Oxford University Press, New York.
3. Hollas, J.M. (2004) *Modern Spectroscopy*, 4th edn, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

4. Harris, D.C. and Bertolucci, M.D. (1978) *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Oxford University Press, New York.
5. Jean, Y. (2005) *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press, Oxford.
6. Simons, J.P. (1971) *Photochemistry and Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London.
7. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito.
8. Herzberg, G. (1950) *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Company, Princeton.
9. Herzberg, G. (1966) *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Company, Princeton.
10. Willock, D.J. (2009) *Molecular Symmetry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
11. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
12. Balzani, V. and Carassiti, V. (1970) *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London.
13. Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G. (2008) *Inorganic Chemistry*, 3rd edn., Pearson Education Limited, Edinburgh.

55

# 3 光吸收和激发态失活

## 3.1 光吸收

分子和光之间最简单及普遍的相互作用是一个分子吸收一个光子(见 1.4 节)。然而,这个理论,可能在特定实验条件下是无效的[如式(3.1)所示],一个分子可以在基态通过吸收一个光子达到激发态。这个过程必须满足的一个必要条件是分子中转移的能量和光的频率必须符合波尔方程:

$$h\nu = E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} \tag{3.1}$$

式中,$E_{\mathrm{f}}$ 和 $E_{\mathrm{i}}$ 分别为激发态的能量 $\Psi_{\mathrm{f}}$ 和基态的能量 $\Psi_{\mathrm{i}}$。此外,电磁场和分子之间必须有一个特定的相互作用。对于大多数的分子和离子,由于通过震荡磁场产生的跃迁相比于电子-偶极跃迁是非常弱的$\left(约为\dfrac{1}{10^5}\right)$,所以磁场可以被忽略。①因此,我们接下来分析电磁波的电场矢量 $\boldsymbol{E}$ 和分子的电偶极子之间的相互作用。

光吸收可以从时间微扰理论的角度来讨论[1,2]。分子在最初的稳态可以通过薛定谔方程定义的波函数 $\Psi_{\mathrm{i}}$ 来描述:

$$\hat{H}_0 \Psi_{\mathrm{i}} = E\Psi_{\mathrm{i}} \tag{3.2}$$

如果系统暴露在光下受到干扰,光的正弦电矢量会诱发带电分子粒子的振动。因此,静态的哈密顿算符 $\hat{H}_0$ 不再适用于描述系统的能量,它将由$(\hat{H}_0 + \hat{H}')$来替代,$\hat{H}'$ 是扰动算子,包含了辐射场的影响。

56

$(\hat{H}_0 + \hat{H}')$ 的本征函数与最初的波函数 $\Psi_{\mathrm{i}}$ 不同,它们也是时间的函数。因此,

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Psi(x, t) = E\Psi(x, t) \tag{3.3}$$

这些新的波函数可以包含未受干扰的系统,描述如下:

$$\Psi(x, t) = \sum a_k(t)\Psi_k \tag{3.4}$$

式中,系数 $a_k(t)$ 是时间的函数,有特定的时间依赖性。

扰动的影响,可以认为是一个依赖于时间的将初始波函数与其他所有可能的

---

① 一个显著的例外是镧系离子及其配合物,其中最重要的电子跃迁发生在[Xe]$4f^n 5d^0 6s^0$ 构型的状态之间。因此,它们是同等禁阻的(见下文),主要由弱的电磁偶极和诱导电子偶极跃迁组成。

波函数相混合的函数。换句话讲，就是初始状态随着时间而发展为其他状态。如果扰动在某一时刻 $t$ 被突然移去，那么将有一个有限概率，会发现该系统在终态较初始态有一个 $\Psi_f$ 的变化。这个概率由上述扩展的相应的系数 $a_k(t)$ 的平方给出。数学的阐述表明，$[a_k(t)]^2$ 与 $\langle\Psi_i \mid \hat{\mu} \mid \Psi_f\rangle^2$ 成正比，其中 $\langle\Psi_i \mid \hat{\mu} \mid \Psi_f\rangle$ 是积分 $\int\Psi_i\hat{\mu}\Psi_f \mathrm{d}\tau$ 的简写，这被称为跃迁矩(TM)，$\hat{\mu}$ 为偶极矩算式 $e\sum\boldsymbol{r}_j$，其中，$e$ 为电子所带电荷量，$\boldsymbol{r}_j$ 为分子中第 $k$ 个电子到中心正电荷的矢量距离：

$$[a_f(t)]^2 = \frac{8\pi^3}{3h^2}\langle\Psi_i \mid \hat{\mu} \mid \Psi_f\rangle^2 \rho(\upsilon_{if})t \tag{3.5}$$

在式(3.5)中，$\rho(\upsilon_{if})$ 为频率 $\upsilon_{if}$ 对应于跃迁时的辐射密度(每单位体积能量)，$t$ 为照射的时间。因此，给定的过渡的概率正比于跃迁矩的平方，原则上可以由吸收光谱通过它与振子强度 $f$ 的关系获得，这是对整个吸收带积分强度度量的方法：

$$f = 4.315\times10^{-9}\int\varepsilon\,\mathrm{d}\upsilon = \frac{8\pi^2\upsilon_{if}m_e}{3h\mathrm{e}^2}\langle\Psi_i \mid \hat{\mu} \mid \Psi_f\rangle^2 \tag{3.6}$$

式中，$m_e$ 是电子的质量。如果终态较初始态有更高的能量，这个能量差由辐射场来供应，式(3.5)给出了吸收一个光子的概率。

根据波恩-奥本海默(BO)近似，与原子核运动的时间尺度相比，光吸收发生在很短的时间尺度内，使得总的波函数 $\Psi$ 可以被因式分解成电子波函数 $\psi$ 和核(振动)波函数 $\theta$[如式(2.8)所示]。

因此，跃迁时刻由下式给出：

$$\mathrm{TM} = \int\psi_f\theta_f\hat{\mu}\psi_i\theta_i \mathrm{d}\tau \tag{3.7}$$

由于偶极矩运算子 $\hat{\mu}$ 被认为是独立的核坐标(康顿近似)，它只能运算于电子波函数，并且式(3.7)可以写成式(3.8)的形式：



$$\mathrm{TM} = \int\psi_i\hat{\mu}\psi_f \mathrm{d}\tau_e\int\theta_i\theta_f \mathrm{d}\tau_N \tag{3.8}$$

更进一步的近似，$\psi$ 可以分解成一个电子波函数 $\varphi_i$(轨道)和相应的旋转方程 $S_i$[式(2.14)]。这些轨道可以被视为在基态和激发态是相同的，并且跃迁只涉及一个电子。跃迁矩就变成了：

$$\mathrm{TM} = \int\phi_i\hat{\mu}\phi_f \mathrm{d}\tau_e\int S_iS_f \mathrm{d}\tau_s\int\theta_i\theta_f \mathrm{d}\tau_N \tag{3.9}$$

式中，$\phi_i$ 和 $\phi_f$ 是被激发电子的初始和最终轨道，$S_i$ 和 $S_f$ 是相应的自旋函数。

第一项被称为电子跃迁矩，其值取决于初始和最终轨道空间的对称性和交叠的量。第二项是旋转重叠积分，其值由跃迁的电子初始和最终自旋态决定。第三

项，初始和最终态核振动波函数的重叠积分是基于富兰克-康顿的量子力学法则（见 3.1.4 节）。

### 3.1.1 选择规则

选择规则是用来预测处于基态的电子跃迁的强度，出现在式(3.9)中。这个公式表明，跃迁矩可以由三个独立的积分来阐释，在所使用的近似框架范围内，如果其中任何一个为 0，它的值就为 0。在这种情况下，跃迁是被禁阻的，然而当 TM 不是 0 时，跃迁是允许的。在实际情况下，由于所使用的近似法，禁阻跃迁可以经常被观察到，尽管它的强度比允许跃迁的强度要小得多。

数学计算可以证明反对称函数在坐标所有空间的积分为零，然而对称函数（字符表的完全对称表示，见下文）在所有空间的积分不会消失。在此基础上，从波函数的对称性可以分辨，不论是否为一个特定的跃迁，式(3.9)分量积分中的一个会是 0。

58

### 3.1.2 对称选择规则

电子跃迁矩 $\int \phi_i \hat{\mu} \phi_f d\tau_e$ 与轨道对称性有关。由于偶极矩算符 $\hat{\mu}$ 是一个矢量，它可以沿着笛卡儿坐标轴来分解，电子跃迁矩可以类似地分解成三个独立的组分：

$$\int \phi_i \hat{\mu}_{total} \phi_f d\tau_e = \int \phi_i \hat{\mu}_x \phi_f d\tau_e + \int \phi_i \hat{\mu}_y \phi_f d\tau_e + \int \phi_i \hat{\mu}_z \phi_f d\tau_e \tag{3.10}$$

所有组分的向量运算符都是反对称函数。

为了解释式(3.10)计算的结果，我们以甲醛为例来进行分析（见 2.8.4 节）。在点群 $C_{2v}$（图 2.10）中，将甲醛所属的三个分量 $\hat{\mu}_x$、$\hat{\mu}_y$、$\hat{\mu}_z$ 变换为对称的项 $B_1$、$B_2$ 和 $A_1$。对于 n→π* 的跃迁，初始轨道$(2p_y)_O$ 属于 $B_2$，π* 轨道归属于 $B_1$［如图 2.21(a)所示］。因此，被积函数 $\phi_i \hat{\mu}_x \phi_f$ 由直乘积 $B_2 \times B_1 \times B_1$ 产生对称性。

利用点群 $C_{2v}$ 的特征标表（如图 2.10 所示），我们可以得到四个对称的运算：

$$E:\ 1\times1\times1=1$$
$$C_2:\ (-1)\times(-1)\times(-1)=-1$$
$$\sigma_v(xz):\ (-1)\times1\times1=-1$$
$$\sigma_v(yz):\ 1\times(-1)\times(-1)=1$$

所得到的字符，1、−1、−1、1 表明直接结果 $B_2 \times B_1 \times B_1$ 对应于不可约表示 $B_2$。因为这不是该组的完全对称表示 $A_1$，被积函数是坐标系里的一个反对称函数，因此 $\int \phi_i \hat{\mu}_x \phi_f d\tau_e$ 的积分又消失了。同样，它可以证明：

$$\phi_i \hat{\mu}_y \phi_f = B_2 \times B_2 \times B_1 = B_1$$
$$\phi_i \hat{\mu}_z \phi_f = B_2 \times A_1 \times B_1 = A_2$$

因此，该电子跃迁矩的所有三个分量都为零，n→π* 的跃迁是对称禁阻的。

在 $\pi \to \pi^*$ 跃迁情况下，$\phi_i\phi_f$ 的结果 $B_1 \times B_1 = A_1$ 属于 $\hat{\mu}_z$ 的对称函数，从而使得跃迁是允许的，但它是沿 $z$ 轴偏振的。

分析初始态和终态的对称性也可以得到同样的结论[如图 2.21(c)所示]。对于 $n \to \pi^*$ 跃迁，初始态属于 $A_1$ 项，终态属于 $A_2$ 项，乘积 $A_1\hat{\mu}A_2$ 在任何情况下都给出了完全对称的表示 $A_1$，然而对于 $\pi \to \pi^*$ 跃迁，初始态和终态都归属于对称的 $A_1$ 项，也就是 $\hat{\mu}_z$ 的对称函数。



对称选择性一个特例是具有对称中心的分子(例如，乙烯和过渡金属配合物)。所有波函数相对于对称中心来讲不是对称的就是反对称的，也就是说，不是线性(偶数)g 就是非线性(奇数)u，以及矢量 $\hat{\mu}$ 的所有分量都必然是非线性的。这些分子在点群中完全对称的表示当然是线性的。只有当一个函数是线性的另一个为非线性时，两个函数的乘积才是非线性的。因此，式(3.10)中的被积函数只有在初始波函数 $\phi_i$ 和最终波函数 $\phi_f$ 具有不同的线性/非线性符号时才是线性的。由此可得出，对于 g→u 以及 u→g 的跃迁是允许的，而对于 g→g 和 u→u 是对称禁阻的。另一种对称规则涉及符号+和−，例如分子氧的状态(图 2.8)，+→+和−→−的跃迁是允许的，而+→−和−→+的跃迁是被禁阻的。

实际上，由于电子和原子核的波函数很差的分离性，对称禁阻跃迁能量低但强度相当大(不遵循康顿近似)。这可以由扰动来解释，称为电子振动耦合。在这种情况下，适当对称的振动在一些“允许”状态(零级)导致“禁阻”(零级)态的掺杂，从而使得跃迁过程具有一定强度。

### 3.1.3 旋转选择规则

电子自旋对跃迁强度的作用由跃迁矩 $\int S_i S_f d\tau_s$ 表达出来，如式(3.9)所示。

当跃迁发生时多个变量并没有变化，$\int S_i S_f d\tau_s = 1$。因此，单重态到单重态，三重态到三重态的跃迁是自旋允许的。由于分子的基态通常是单重态，单重态到单重态的跃迁是很常见的。事实上，这占据了大多数观察到的具有单重基态的分子跃迁时的吸收带。三重态到三重态的跃迁在瞬时光谱中很重要(见 12.3.1 节)，光脉冲产生的三重激发态可以在它衰变前由吸收光谱仪检测。

因为自旋函数的正交性，$\int S_i S_f d\tau_s$ 在初始态和最终态具有不同的自旋多重性时，积分为零，与之相应的电子跃迁被称为自旋禁阻。因此，单重态到三重态跃迁为自旋禁阻。

当自旋函数和轨道函数可以严格分开时，这种自旋选择规则是有效的。运用这种近似方法可以分析一种称为自旋-轨道耦合的扰动，运用这种方法可以处理混杂的不同自旋多重态。当所涉及原子的原子序数达到第四轨道时，这个扰动会增强。因此，典型的有机分子的自旋禁阻跃迁几乎观察不到($\varepsilon_{max} < 1M^{-1} \cdot cm^{-1}$)，而金属配合物的自旋禁阻跃迁可以达到相当可观的强度(例如，金属配合物 5d 轨道强度为 $10^2 M^{-1} \cdot cm^{-1}$)。重原子效应可以是内部或外部的：例如，可以清楚地

60 对照 1-氯萘与 1-碘萘的吸收光谱[3]或者是 1-氯萘分别在乙醇和碘乙烷中的吸收光谱[4]。重原子效应一个有趣的应用将在 16.3 节中介绍。

自旋选择规则对于不含重原子的分子起着重要的作用，例如，对于绝大多数有机分子的吸收光谱是由自旋允许跃迁来决定的。

### 3.1.4 富兰克-康顿(Franck - Condon)原理

分子吸收谱带强度的积分仅取决于式(3.9)的前两项(电子相关的)，因为可以证明第三项(原子核)的积分总是为 1。然而这一项在确定吸收带的形状上很重要。它通常被称为富兰克-康顿项，因为它代表了富兰克-康顿原理与量子力学的经典陈述(见下文)相对应[2]。

为了说明富兰克-康顿原理，我们来分析图 3.1 所假设的情况，激发态在形状和平衡构型上较基态具有相同的势能面(PES)。在这种情况下，基态和激发态核的波函数是相同振动问题的解决方案，并构成一个正交集合。因此，$\langle \theta_{i,0} \mid \theta_{f,n} \rangle = 1$ 并且求和的所有项均为零。即电子跃迁的所有强度集中在与 0 - 0 跃迁相对应的尖锐、线状带。图 3.1(b)为相反的状态，其激发态相对于基态非常扭曲(不同的平衡构型和力常数)。在这种情况下，各种 0 - $n$ 跃迁的振动重叠积分的值需要进行估

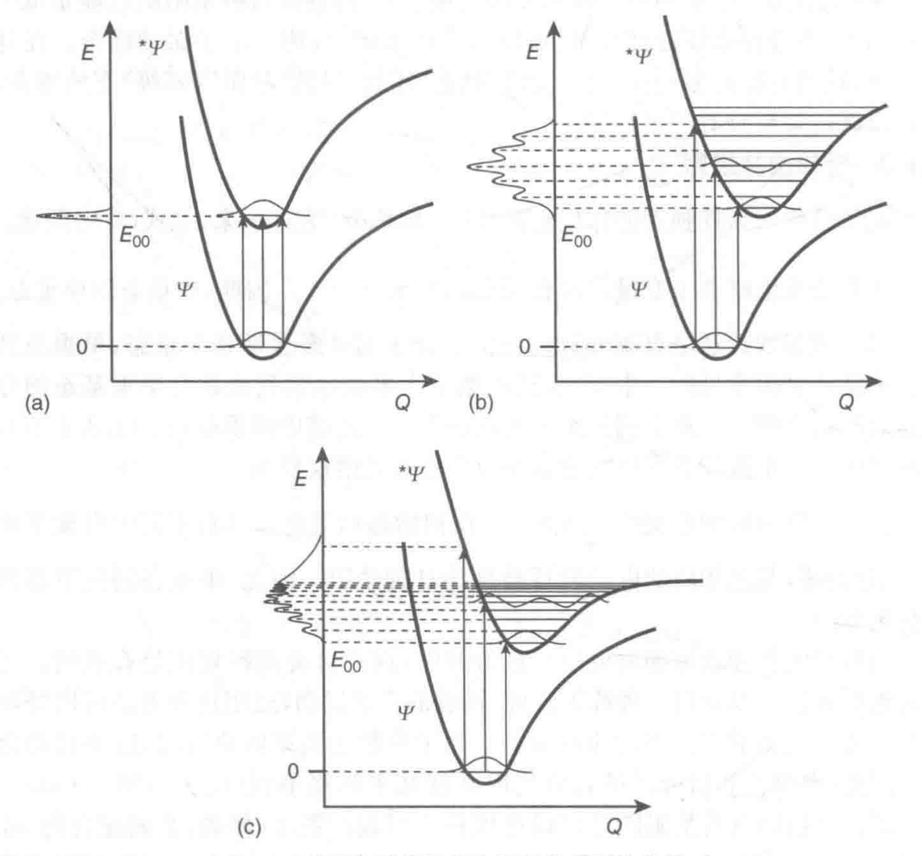



图 3.1 激发态形变和宽度与吸收带形状的关系

计以得到光强分布。当激发态的振动能级处于与基态相同的平衡构型能级上时，会截断激发态的PES，产生最大的振动重叠，如图3.1(b)所示。另一个0－$n$跃迁的重叠积分在更高和更低的$n$值方向会缓慢地减小。高斯形状的波段围绕着“垂直”跃迁，因此激发态的强度会遍布相对较宽的范围。图3.1(c)表示在何种激发下形成的激发态具有的能量大于它的离解能，如在吸收带高能量一侧缺乏振动结构的情况。

如上所述，基于振动重叠积分的讨论是富兰克-康顿原理的量子力学公式，这首先是由富兰克阐释的。这一原理是基于电子跃迁发生在较核运动更短的时间尺度的近似(康顿近似)，从而使跃迁的概率可以由一个固定的核位置计算出来。康顿近似与BO近似相比更为严格(核和电子的运动可以分开)。从经典力学的角度来看，这一原理说明核的位置没有变化或是核的动能在电子跃迁时没有变化。这意味着跃迁只由垂直的箭头来表示，在图3.2中a连接着两个PES。箭头b表示的跃迁意味着动能的变化，箭头c表示的跃迁说明核位置会有一个变化。

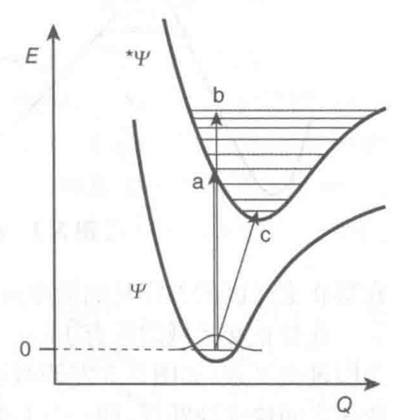



**图3.2　从经典力学的角度阐释富兰克-康顿原理的示意图**

62

用来讨论富兰克-康顿因子对于吸收谱带形状影响的示意图(图3.1)表示出PES沿着单一坐标的部分。在一个含N原子的分子中，相同类型的参数应适用于沿着不同核坐标的$3N-6$部分，并且实际的吸收带形状应被视为不同单个形状的卷积。在许多情况下，不同振动级数与溶剂分子相互作用的叠加可能导致吸收带中振动结构的完全消失。事实上，大多数情况在可见光或紫外光吸收带上几乎无法观察到振动结构。当一个结构可以感观到(例如，在气相实验或硬质玻璃在低温下)时，重要信息可以从电子振动(振动＋电子)的频带结构分析得到。

溶剂和温度对吸收光谱的影响在第3.6节中进行描述。

### 3.1.5　光化学反应的势能面的形象化

分子的每个电子的状态可以用一个PES来描述，表示出改变核坐标后系统能量的变化。应用BO近似，图3.3中PES1和PES2这样的面被称为绝热势能面(绝热意味着没有交叉的界面)。

PES通常以在核坐标系中的最小值和最大值为特征，在不同的状态下可能有很大的不同。因此，两种不同电子态的势能面可能相距很远或是非常接近，甚至相交在一个特定的核坐标系中。然而相交只会出现在没有相互影响的状态间，比如不同多样性的状态之间。否则，交叉是禁止的(如图3.3右侧所示)。实际交叉点(虚线曲线)的面代替了禁止交叉，定义为传热面(或非等焓的，一个双重否定)。假定核缓慢移动，那么它们很可能会遵循一个单一的等焓势能面，即使在禁止交叉区域。如果核有足够的周转率，那么BO近似不再适用，并且原子核可以有效“忽略”

63

图 3.3 避免交叉和圆锥相交的势能面

在禁止交叉区的差距从而简单跨越到其他等焓面。

在禁止交叉域附近有 Jahn - Teller 形变,从而 BO 近似不再适用,这会产生一个圆锥交叉点(如图 3.3 左侧所示),其中在一个单独点处的波函数是简并的,允许曲面之间快速地跃迁,即一个非常快速的非等焓过程,参见第 13.2.2 节。

PES 或者其 2D 和 3D 的截面不仅可以形象地向我们展现激发态以辐射或非辐射的方式失活,还有其朝着反应产物的演变。为了简单起见,我们设想下基态和激发态的势能曲线沿着核坐标系的截面,如图 3.4 所示,有三种重要类型的光反应。

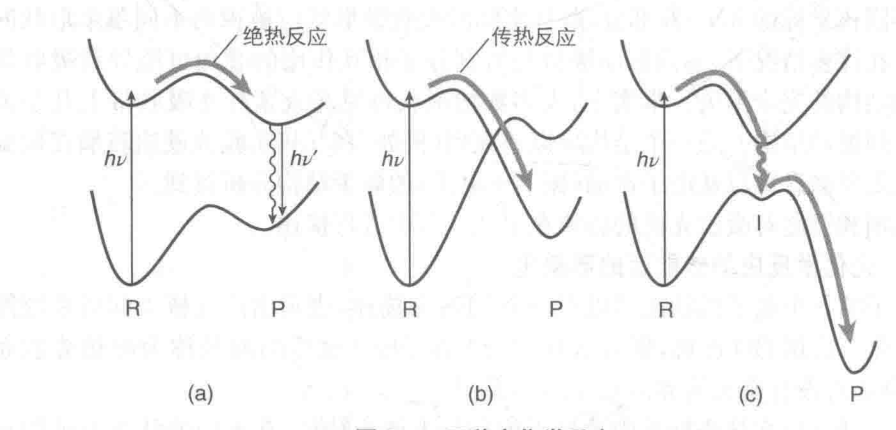



图 3.4 三种光化学反应

实例(a)相对应于在激发态表面完全进行的反应,通常可以通过反应产物的发光来证实。例如,在适当 pH 条件下,酸或碱的光激发会导致激发态的共轭碱或酸的形成(见 4.7 节)。发生在激发态的反应被称为等焓的。

实例(b)表示一个光化学产物由激发态到基态的过程,它通过两个表面交叉(圆锥交叉点)或近似交叉(交叉禁止)的渠道进行。这种不等焓的反应,没有中间

64

态可以观察到。例如二价铁(Ⅱ)配合物中的光致自旋-交叉(见专栏 8.3)。

实例(c)涉及活性中间体(Ⅰ)形成的反应,例如,保持有很大部分的激发能量的自由基对或两性离子。许多有机光化学反应属于这一类(第 7 章)。

## 3.2 雅布隆斯基图

电子激发态有很高的能量,因此必须在很短的时间周期内发生失活。原分子可以返回到基态而失活(光物理过程),或是形成其他种类分子(光化学过程)而失活。实际上,光物理和光化学过程之间的区分十分微弱,因为电子激发态独特的物理和化学性质(见 1.3 节)与基态相比可能已被视为一种新的化学物质。此外,一个分子可以由光激发异构,同时这也是原分子的激发态,并且从化学角度讲是不同的化学物质。

所谓的光物理过程,包括光吸收,可以由雅布隆斯基图(如图 3.5 所示)方便地进行分析。在图中,电子状态由以垂直分布表示相对能量的水平粗线来表示。通常情况下,至少对于有机分子,假设其基态是单重态。为清楚起见,仅分析最初的几个激发态并且不同多重性的激发态被水平隔开。振动能级由细线表示,最低的一个能级表示为 $\nu=0$。转动能级没有显示出来。辐射跃迁与光子的吸收

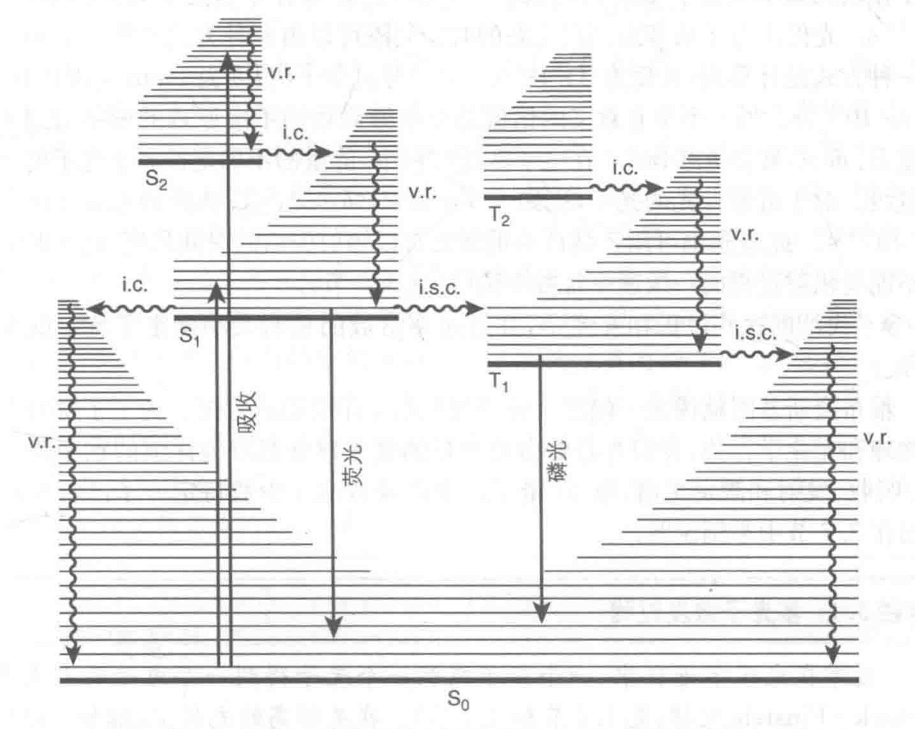



图 3.5　能量图(常称雅布隆斯基图)用于描述分子的基态和激发态,以及其光物理过程(v. r. —振动弛豫;i. c. —内转换;i. s. c. —系间穿越)

或发射相关联，由直线箭头来表示，而非辐射跃迁由波浪线箭头表示。假设对于有机分子，遵循自旋选择规则从而 $S_0 \rightarrow T_n$ 的吸收不能发生，然而对称选择规则在此不适用，原因有以下两点：与自旋选择规则相比不够严格，分子有各种不同的对称性。

正如以上和接下来的讨论所述，由雅布隆斯基图所描述的例子包括能量的变化以及发生的时刻。在这方面，有以下几点应予以考虑。

**能量**

- 基态和最低激发态的能量差通常比两个连续的激发态之间的能量差要高得多。
- 单重态和三重态具有相同的数值标记（例如，$S_1$ 和 $T_1$），通常属于相同的激发态构型，它们的能量间隔因电子间排斥力的大小而可能很小或很大（见 2.8.4 节）。

66

- 由于富兰克-康顿原理和激发态能量曲线的形变（图 3.2），光吸收通常产生高振动能级的激发态。
- 同样的原因，光发射产生具有高振动能级的基态（图 3.5）。

**时刻**

- 如富兰克-康顿原理指出的，光吸收与核运动相比发生在很短的时间尺度。分子振动的频率从低于 $10^{12}$ Hz 至约 $10^{14}$ Hz，这意味着振动发生时间在 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ s。光促进电子从基态到激发态的时间间隔可以由两种方式来衡量。最简单的一种方式是计算光（速度为 $3 \times 10^8 \mathrm{m \cdot s^{-1}}$）穿过分子（长度为 1 nm 量级）的时间为 $3 \times 10^{-16}$ s。另一个更有意义的估值是根据海森堡测不准原理的变量时间 $t$ 和能量 $E$：$\delta t \times \delta E \geqslant h/(4\pi)$。在电子跃迁过程中，能量的不确定性属于光子能量的数量级。对于近紫外光的光子，比如 300 nm，$E = h\nu = hc/\lambda$，因此 $\delta t \geqslant \lambda/(4\pi c) \approx 1 \times 10^{-16}$ s。此概念也可用于估计单重激发态以辐射失活的时间尺度，这一时间尺度不能与辐射过程的一级速率常数混淆（见 3.3.3 节）。
- 失活的这些过程相互竞争，并且速率常数的相对大小确定了特定的失活路径。

雅布隆斯基图就像是一幅涉及分子与光相互作用的示意图。为了了解分子的光物理和光化学行为，我们有必要由可测量的量来建立起较为详细的雅布隆斯基图：吸收、发射和激发光谱、效率、量子产率以及寿命。少数特定分子的雅布隆斯基图在 3.7 节中举例说明。

**专栏 3.1：多光子激发过程**

通常在光化学进程中，一个分子吸收一个光子得到一个电子的激发态（Stark - Einstein 定律；见 1.2 节和 3.1 节）。在足够高的光强下，例如可以通过激光激发得到，一个分子可以吸收两个光子（双光子过程），并且原则上，有可

能是涉及任何数目的光子吸收过程。然而随着所需要吸收的光子数目不断增加,这样的多光子激发的过程变得不太可能。我们集中探讨双光子激发过程,然后可以很容易地扩展到少见的涉及更多吸收光子数目的过程。

67

双光子激发可以按照两种不同的机制发生[5],如下所述。

顺序激发:第一个光子被吸收后形成激发态,然后吸收另外一个光子,如图 3.6(a)所示。或者,中间激发态失活,成为有较长寿命的激发态,来吸收第二个光子,如图 3.6(b)所示。顺序激发经常被用于转换过程(专栏 6.1),并导致分子中电子喷射。

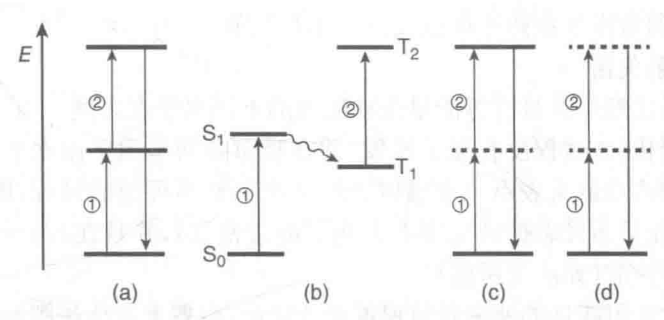



**图 3.6 双光子激发的两种机制:顺序激发(a 和 b),同步激发(c 和 d)(虚拟状态用虚线表示)**

同步激发:第一个光子激发分子到一个虚拟状态[图 3.6(c)所示],并且只有在第一个光子作用的持续时间(约 $10^{-16}$ s,见 3.2 节)内,第二个光子到达才能被吸收。基态和最终的激发态都是真实的。两个光子可以具有相同或不同的频率,它们能量的和等于基态和激发态之间的能量差。同步激发可以用来补充对称-禁阻激发态(见 3.1.2 节),因为对于双光子吸收,g→g 和 u→u 的跃迁是允许的。在双光子激发过程中,分子吸收光的速率取决于光强的平方。基于这个机制,如果材料激发是双光子过程,由于该效应从电波的中心到外围会急剧下降,因此可以获得高的空间分辨率。这个性质具有许多用途,包括光能疗法(见 13.5.3 节)、立体平版印刷(见 14.8.7 节)、全息摄影(见 14.8.8 节)和成像(见 13.8 节)。当中间态和最终激发态都是虚拟状态时[图 3.6(d)所示],在二次谐振波生成基础上,两个一致的、相干的光子会被同时激发,例如在 Nd:YAG(掺钕钇铝石榴石)的激光器中,如表 12.1 所示。

## 3.3 激发态失活

68

### 3.3.1 振动弛豫

如上所述,光吸收通常会产生有高振动能级的激发态(如图 3.1 所示)。新产

生的电子激发态的分子相对于周围集中于零振动能级的具有玻耳兹曼平衡分布的基态分子来讲，可以被认为是“热”物质。振动激发态的分子会趋向于与周围分子相互作用(碰撞)来消散它多余的振动能量(使热化)。这一过程通常被称为振动弛豫(v. r.)(如图 3.5 所示)。

在溶液中，分子碰撞的速率在 $10^{13}\ s^{-1}$ 数量级上，总的振动弛豫发生在皮秒级。在压力非常低的气相中，分子不能与其他分子碰撞发生振动弛豫。然而它们可以经过分子内振动使能量再分配，也就是说最初由光吸收填充的局部的能量迅速分布于其他振动模式之间。换言之，分子，尤其是大分子，可以作为自身的热浴。振动弛豫和振动能量再分配是激发态存在的最快的过程。因此，所有其他的物理或化学过程，通常发生在热平衡激发态并相互竞争。

### 3.3.2 非辐射失活

无辐射跃迁发生在具有等能量振动能级的不同电子态之间。由于整个系统的能量不会有变化，该过程没有光子激发，并在雅布隆斯基图中由水平波浪线表示，通常是向下的波浪箭头表示。非辐射跃迁基本上是不可逆的过程，因为伴随着熵的增加(在低能量激发态振动能级有更高的能量密度)，并且在较低的激发态下振动弛豫是非常快的(如前文所述)。

等能量非辐射跃迁的速率常数根据微扰理论，由费米黄金法则给出：

$$k_{nr}=\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)\langle\phi_i S_i \mid \hat{H}' \mid \phi_f S_f\rangle^2 \sum_n \langle\theta_{i,0} \mid \theta_{f,n}\rangle^2 \qquad (3.11)$$

式中，$\hat{H}'$ 是一个适当的扰动因素，以促进跃迁。相同或不同的自旋多重态之间的非辐射跃迁分别被称为内转换(i. c.)和系间穿越(i. s. c.)(如图 3.5 所示)。

对于内转换，电子矩阵元素 $\langle\phi_1 \mid \hat{H}_{ic} \mid \phi_2\rangle$ 中，$\hat{H}_{ic}$ 是核动能运算符，它属于完全对称的不可约表示。因此，被积函数是完全对称的，并且仅当 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 属于同一个不可约表示时矩阵元素不为零。由此可见，在原则上只有在同一对称的态之间可进行内部转换。因为 $S_1$ 和 $S_0$ 必须具有不同的对称性，在 $S_1 \to S_0$ 的内部转换是禁止的。然而，对于具有许多振动类型的分子，电子振动耦合不再具有严格的对称约束。

69

在系间穿越中，式(3.11)中的 $\hat{H}'$ 是自旋-轨道算子 $\hat{H}_{SO}$。在不含重原子情况下，自旋-轨道耦合可以非常弱，结果就可能是系间穿越被禁止。在有机分子中，低能量激发态大多是由 $n\to\pi^*$ 或 $\pi\to\pi^*$ 跃迁引起的，因此系间穿越对于这些激发态发挥着重要的作用。点群理论可以为这些过程建立一些选择规则。自旋-轨道算符 $\hat{H}_{SO}$ 可以分解为三个相互垂直的分量，比如将字符表转换为旋转 $R_x$，$R_y$，$R_z$。考虑系统间 $^1(n,\pi^*)\rightsquigarrow{}^3(n,\pi^*)$，因为两个状态均为$(n,\pi^*)$，它们属于相同的激发态构型，具有相同的空间波函数 $\phi$。电子矩阵元素 $\langle\phi \mid \hat{H}_{SO} \mid \phi\rangle$ 和直积 $\phi\times\phi$ 属于该矩阵中完全对称的不可约表示。与大多数分子相对应的点群中，旋转不属于完全对称的不可约表示，这使得被积函数 $\langle\phi \mid \hat{H}_{SO} \mid \phi\rangle$ 是不完全对称的，其

值将为零。通过检验$^1(\pi, \pi^*) \rightarrow {}^3(\pi, \pi^*)$系间穿越可得到相同的结果。然而，对于$^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi^*)$系间穿越，直积$\phi_1 \times \phi_2$是不完全对称的，所以这一过程是允许的。总之，选择规则可以表达为(埃尔-赛义德规则[6])：

$$^1(n, \pi^*) \leftrightsquigarrow {}^3(\pi, \pi^*) \qquad {}^3(n, \pi^*) \leftrightsquigarrow {}^1(\pi, \pi^*) \qquad \text{允许过程}$$

$$^1(n, \pi^*) \not\leftrightsquigarrow {}^3(n, \pi^*) \qquad {}^1(\pi, \pi^*) \not\leftrightsquigarrow {}^3(\pi, \pi^*) \qquad \text{禁阻过程}$$

即使过程是禁止的，由于振动耦合的作用，跃迁也会发生并伴随更低的速率常数。事实上，当轨道矩阵元素为零时，电子振动矩阵元素通常很小，但不为零。

式(3.11)中富兰克-康顿项是由每个振动模式单一的重叠积分构成的，对应于唯一的等能量跃迁。为了探讨这一项的作用，可以考虑如图 3.7 所示的两种极限情况。

图 3.7(a)是“嵌入”曲面。可以很容易看出，由于更低能级态具有高振动能级的波函数的振动性，该情况下的振动重叠逐渐变差。在此状态下，无辐射跃迁的概率是很小的。对于较低电子态的振动频率，跃迁概率随着两状态间的能极差呈指数下降(能极差法则)，能极差越高，低能级态相同能量级的振动量子数越高，振动重叠也就越小。能级差恒定时，跃迁概率依赖于低能级态的振动能量间距，因为能量间距越小，低能级态相等能级的振动量子数越高，振动重叠越小。因此，作为能量的受体模式，高能量的振动(例如，有机分子中 C—H 伸缩振动)比低频率的振动更有效[7]。在这方面，氘代分子(降低频率)通常用于减小辐射跃迁的速率。

70

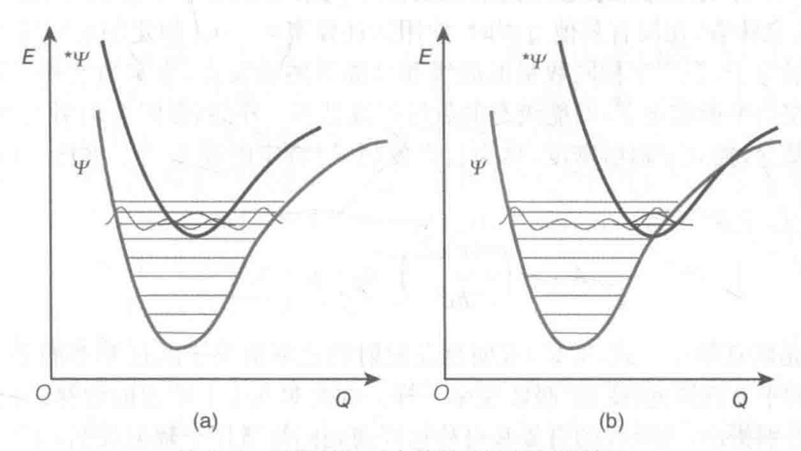



**图 3.7　无辐射跃迁中等势能面的极限情况**

图 3.7(b)所描述的情况是高能量激发态附近 PES 交叉的最小值。在该情况下，总有一个相对较好的振动重叠，不依赖于低能级态的振动量子数。无辐射跃迁的概率有增大的趋势，与能量间距无太多关联(只要不改变交叉的情况)，并且它独立于受体模式的振动频率。

在中间态(最低嵌入但不远离交叉点距离激发态的极小值)，因为有更有利的富兰克-康顿因子，可能更方便于分子经过交叉点，尽管需要大量的活化能。在这

些情况下,无辐射跃迁的速率可能对温度很敏感(见 3.6.3 节)。

原则上,无辐射跃迁可以在激发态之间以及激发态与基态之间发生。如已经提到的,电子激发态与最低激发态和基态之间大的能量差是有很大关联的。另外,高能量的激发态较低能级激发态更有可能在几何构型上失真。相对于最低激发态与基态来讲(较大的能量间距,曲面不会扭曲甚至嵌套),这两个因素有利于激发态间的辐射跃迁(小的能量间距以及频繁的交叉)。

总结这一小节,① 任何给定的多重性激发态之间的内转换(例如,$S_n \rightsquigarrow S_1$ 和 $T_n \rightsquigarrow T_1$)是极其快速的(通常在皮秒级);② 任一多重性最低激发态间的系间穿越(如 $S_1 \rightsquigarrow T_1$)可能是较快的(亚纳秒到纳秒级);③ 任一多重性最低激发态到基态的无辐射跃迁是很慢的(对于 $S_1 \rightsquigarrow S_0$,为微秒到纳秒级;对于 $T_1 \rightsquigarrow S_0$,为毫秒级)。这种速率上的差异是著名的卡莎规则[8]。

71

### 3.3.3 辐射失活

如第 3.1 节所讲的,从低能级到高能级态的光吸收由式(3.4)给出。这个方程同样适用于相反的情况,即初始状态较终态具有更高的能量。这意味着,当照射光的频率对应于跃迁所需要的频率,激发态物质可能被诱导失活到基态并伴随光子的激发。这一过程被称为受激发射,可以在非常特殊的条件下进行观察并构成了激光技术的基础(专栏 12.1)。

吸收和辐射激发也可以从原子谱线角度来讨论,(刺激)光吸收 $B_{12}$,刺激光激发 $B_{21}$,1、2 分别指低能级态和高能级态。如同第 3.1 节中解释的,这遵循 $B_{12} = B_{21}$。这意味着,在没有其他过程时,使用跃迁频率 $\nu_{12}=\nu_{21}$ 恒定辐射密度为 $\rho(\nu_{12})$ 的光照射分子,会产生相同数量低能级和高能级的激发态,事实当然不是这样的。考虑到在热平衡状态下,两能级态的数量可以是不一样的,爱因斯坦引入另一发射过程的概念,独立于辐射密度,称为自发发射,以特定的速率 $A_{21}$ 进行。可以由下式表示:

$$A_{21} = \left(\frac{64\pi^4 \nu_{21}^3}{3hc^3}\right) \langle \psi_2 \mid \hat{\mu} \mid \psi_1 \rangle^2 \tag{3.12}$$

式中,$\nu$ 是跃迁频率。式(3.12)表明自发发射的速率取决于跃迁频率的立方,并且跃迁矩的平方就同光(受激)吸收速率一样。在此对 3.1 节给出的解释进行一平行讨论。特别指出,光吸收的自旋和对称选择规则同样适用于辐射失活,规则中相同的参数也同样有效。自旋选择规则起着重要的作用,习惯上称荧光为自旋-允许发射(例如 $S_1 \rightarrow S_0$),称磷光为自旋禁阻发射(例如 $T_1 \rightarrow S_0$)。强烈辐射跃迁概率的平均值(每单位时间)为 $10^9\ s^{-1}$ 数量级。对于强自旋禁阻发射(例如有机分子的磷光)的概率小到 $1\ s^{-1}$。应当指出该过程(见 3.5 节)的速率常数同谱带强度没有直接的关系。

因为任一给定多重性激发态的内转换速率$\geqslant 10^{12}\ s^{-1}$(见 3.3.2 节),发射通常可以从任何多重性最低激发态观察到(卡莎规则[8])。薁和它的衍生物是个例外。

72

这些化合物中有一个非常大的 $S_2-S_1$ 能级差(对于薁,约为 150 $kJ \cdot mol^{-1}$),因此 $S_2 \rightsquigarrow S_1$ 的内转换是非常慢的($k_{ic}=7\times10^8\ s^{-1}$),并且 $S_2 \rightarrow S_0$ 的荧光可以观察到(对于薁,$\Phi_F=0.03$)。

富兰克-康顿因子在辐射失活中的作用是再一次确定谱带的形状。如图 3.8(a)所示,一个无畸变的激发态的激发光谱在 0-0 能级是尖锐的、线状谱带;而在高度扭曲的激发态情况下,激发谱带会是宽的高斯形状,并且能级带比 0-0 低[如图 3.8(b)所示]。

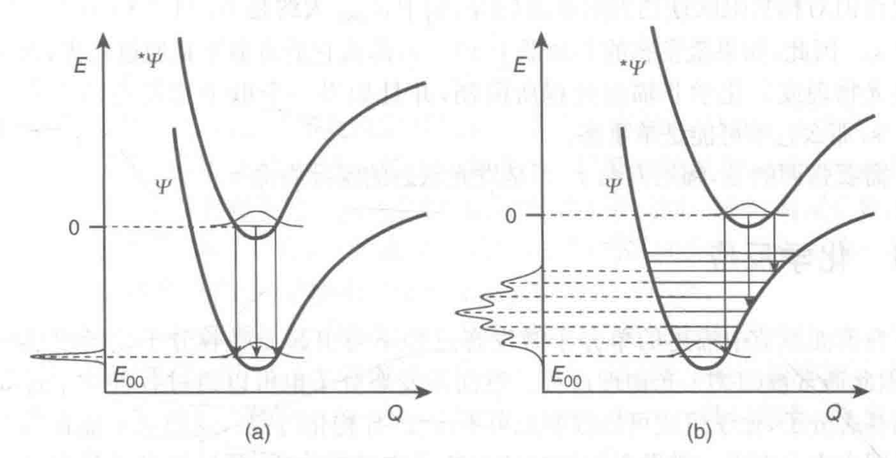



**图 3.8 激发态形变与发射光谱带宽度和结构的关系**

因为吸收带最大值是在畸变激发态且能级高于 0-0 能级情况下产生的,那么同一跃迁下,吸收光谱最大值和发射光谱必然有一个位移,称为斯托克斯位移。斯托克斯位移是测量基态和激发态之间失真程度的最简单和直接的方法。如果这两个状态被认为是核空间相同的谐振子,那么各种 0-$n$ 的跃迁的强度分布在吸收和发射光谱中应完全相同,并且在吸收和发射光谱之间存在"镜像"关系(镜像面为 0-0 势能面)。图 3.14(c)和(d)为一实例。

溶剂和温度对发射光谱的影响请参见 3.6 节。

### 3.3.4 辐射寿命

结合式(3.6)和式(3.12),自发发射的特定速率 $A_{21}$,可以表示为跃迁过程中振子强度的函数 $f_{12}$,由于 $A_{21}$ 是激发态自发辐射衰变的一级速率常数,我们定义一个寿命 $\tau_r$ 由下式给出:



$$\tau_r=\frac{1}{A_{21}}=\frac{C}{\nu^2\int\varepsilon \mathrm{d}\nu} \tag{3.13}$$

式中,$\tau_r$ 是激发态的辐射寿命,即激发态在没有任何非辐射竞争过程的情况下的寿命;$C$ 是常数。式(3.13)严格只适用于原子跃迁,因为它是基于双假设只有一个明确定义的吸收频率($\nu_{12}$)和发射频率($\nu_{21}$),且该频率一致($\nu_{12}=\nu_{21}$)。

如果只关注辐射寿命的量级，以下近似表达式可以用于分子中接近紫外或可见光的跃迁[9]：

$$\tau_r \approx \frac{10^{-4}}{\varepsilon_{max}} \tag{3.14}$$

式中，$\varepsilon_{max}$ 是吸收带最大值处的摩尔吸光系数。对于由完全允许跃迁达到的状态（在芳香烃中，$\varepsilon_{max}$ 大约是 $10^5\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$），由式(3.14)得 $\tau_r \approx 10^{-9}$ s，而对于由自旋允许但对称禁阻跃迁达到的状态（如丙酮中，$\varepsilon_{max}$ 大约是 $10\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$），$\tau_r \approx 10^{-5}$ s。因此，如果激发态的寿命低于 $10^{-9}$ s，那么它的寿命不是通过荧光，而是由一些光物理或光化学非辐射过程所限制，并且如果一个电子激发态的寿命长于 $10^{-5}$ s，那么它不可能是单重态。

需要强调的是，辐射寿命 $\tau_r$ 不是发光状态的实际寿命 $\tau$。

## 3.4 化学反应

在前面章节中描述的单分子激发态过程不会引起光吸收分子化学组成的变化，因此通常被归类于光物理过程。然而激发态分子也可以通过各种化学过程失活到基态分子，化学组成可以改变也可不改变（异构化过程），这通常不能在雅布隆斯基图中表示出来。激发态作为整体是能量丰富的物质，预计相对于基态更具反应性。但是只从定量的角度考虑反应性的增强是有误导性的。实际上，电子激发态过多的能量与基态不同的电子构型有很大的关联。这可能导致反应活性在定性上有很大的不同。在这方面，有意义的是电子激发态的分子作为全新的化学物质拥有独特的反应性。

74

应该强调的一点是，激发态反应在传统的化学反应时间尺度上是非常快的，因为它要与光物理失活的过程竞争。这意味着激发态反应通常具有低的活化能，甚至没有活化能。激发态的化学反应会在第 7 章和第 8 章进行详细讨论。

## 3.5 动力学方面

如前面提到的（见 1.6 节），通常在分子任一激发态失活过程中，三种单分子的过程（辐射失活，$k_r$；无辐射失活，$k_{nr}$；化学反应，$k_p$）相互竞争（图 1.3）。因此，它们各自特定的速率以及在各激发态竞争的动力学在确定激发态分子实际行为上是非常重要的。

式(1.6)指出，激发态 $^*A$ 将根据整体的一级动力学而衰减，寿命为 $\tau(^*A)$。各个失活过程的概率与相对速率有关。对于激发态 $^*A$ 的每一个过程，效率 $\eta(^*A)$ 可由式(1.7)定义。

由光吸收直接达到激发态 $^*A$（如图 3.5 中的 $S_1$ 所示）的量子产率 $\Phi_i$ 被定义

为单位时间发生跃迁的分子数目与单位时间吸收光子的数目的比率。在这种情况下，量子产率在数值上与效率相等，该过程的速率常数由式(1.14)给出。

如果激发态$^{*}$A(如图3.9所示)填充了其他激发态的一个或多个非辐射步骤(如图3.5中的$T_1$所示)，那么量子产率的值由下式给出：

$$\Phi_i(^{*}A)=\eta_i(^{*}A)\Pi_n\eta_n \tag{3.15}$$

式中，$\eta_n$项表示激发态$^{*}$A的各个步骤的效率。在此情况下，

$$k_i=\frac{\Phi_i(^{*}A)}{\tau(^{*}A)\Pi_n\eta_n} \tag{3.16}$$

因为较高激发态到相同多重性的最低的一个激发态的辐射衰变是非常快的，通常给定多重性激发态的发射能级是相同多重性里最低的激发态能级(卡莎规则，见3.3.3节)。对于含有重原子的化合物，比如第二和第三列过渡金属配合物的化合物，由于重原子-诱导的自旋-轨道耦合效应，它们的系间穿越通常为单一的效率，从而发射(如果有的话)只能由最低自旋禁阻的激发态产生。

在原则上，虽然激发态分子的实际行为是一个复杂系统的连续的/竞争的输出过程，但是激发态之间极高速率的内部转换大大简化了问题。在许多情况下，影响最低激发态的单分子过程的动力学因素的仔细评估给出了合理的解释，并在一定程度上预测了光化学行为。 75

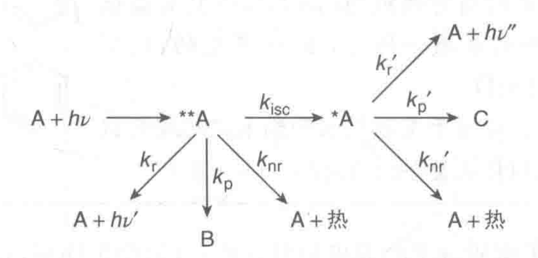



**图3.9 两种激发态的失活过程示意图(其中激发态$^{*}$A是由较高激发态$^{**}$A系间穿越导致的)**

## 3.6 溶剂和温度的影响

### 3.6.1 溶致变色位移

当在溶液中测量分子的吸收光谱时，我们经常发现吸收光谱对溶剂的性质很敏感。这是因为光激发会立即改变分子中的电子排布，从而改变分子与周围溶剂分子的相互作用。这个作用或多或少取决于电子跃迁的类型和溶剂分子。类似的论据可以用于了解溶质-溶剂分子在发射光谱中的相互作用。在不同溶剂中吸收或发射谱带的位移通常称为溶致变色位移。不同的电子跃迁有不同的溶致变色位

移(专栏 3.2)。

76

**专栏 3.2: 溶致变色染料**

溶致变色是由基态和激发态不同的溶剂化作用引起的,特别是最低能量的自旋-允许的激发态。如果溶剂极性增加,激发态较基态更稳定,这被称为阳性溶致变色,反之为阴性溶致变色。染料分子固有的偶极矩在激发态有很大的变化时会表现出强烈的溶致变色[14]。由于分光光度测量的简单性,溶致变色分子经常被用来确定溶剂极性的经验参数。被用于溶致变色染料探针的条件如下:① 易于获取并处理;② 在固态和溶剂中的化学性质和光化学性质稳定;③ 在各种溶剂中具有良好的溶解度;④ 由于分子内或分子间的 CT 跃迁,最低能量吸收带在改变溶剂极性时,在可见光范围内(目视观察)有很大位移;⑤ 高的摩尔吸光系数,以便在稀溶剂中测量,其中溶质分子间作用可以忽略不计。

最广泛使用的溶剂化探针是雷查德染料(**1**),N-(4′-羟基-3′,5′-二苯)-2,4,6-三苯基-吡啶-甜菜碱:在丙酮中为绿色,在异丙醇中为蓝色,在乙醇中为紫色,在甲醇中为红色。由于其最低激发态极性比基态要小,表现出阴性溶致变色性能。事实上,其基态是两性离子,具有很大的固有偶极矩(15 D),并且其最低激发态是由氧原子到氮原子的 CT 跃迁产生的,使得固有偶极矩减小到 6 D。

$N^+$ $O^-$

1

溶致变色染料已被用于探测微米和纳米级环境的极性,比如聚合物[15]、树枝状聚合物的内部[16]和蛋白[17]。

当光激发改变了溶质分子的偶极矩时,这一效果会很明显,这发生在有一些电荷转移(CT)的跃迁过程中。比如,在脂肪醛或酮分子的基态,由于氧原子较大的电负性而使电荷的分布偏向它。然而在 n,$\pi^*$ 激发态,电子电荷被转变为朝向碳原子,降低了偶极矩的大小。由于富兰克-康顿原理的限制,周围溶剂分子没有足够的时间来重新排列。这意味着存在于基态分子周围的溶剂分子是不适宜激发态分子的,这一效果随着溶剂极性增加而增加,导致跃迁能量的增大。

在羟基溶液中该效果更为明显,因为在羟基溶液中,溶质-溶剂间相互作用包括了氢键。比如,丙酮分子在羟基溶液中其 n 轨道在基态通过氢键而稳定化。溶剂的偶极子取向朝向羰基氧原子,其阳极(氢原子)指向氧原子。当一个电子跃迁到 $\pi^*$ 轨道,氧原子的 n 轨道立即变为半充满状态而不再适用于氢键。溶剂的偶极子就会处于不利的空间分布,其 $n\rightarrow\pi^*$ 的跃迁所需的能量在乙醇中比环己烷中相应增加,因为非极性溶剂中没有氢键的参与。表 3.1 显示丙酮分子 $n\rightarrow\pi^*$ 带的蓝

移与其同溶剂分子氢键结合能力有关。

77

**表 3.1 丙酮中 n→π* 转移的溶剂效应**[10]

| 溶 剂 | 水 | 甲 醇 | 乙 醇 | 氯 仿 | 己 烷 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda_{max}$/nm | 265 | 270 | 272 | 277 | 279 |

吸收或发射带位移的大小和方向经常被用于指定电子跃迁的特征，特别是在更复杂的难以解释的多原子分子跃迁中。在一般情况下，π→π* 跃迁相关的吸收带不会引起偶极矩的变化，因此通过改变溶剂也不会受到影响，而 n→π* 跃迁的吸收带是对溶剂敏感的。在含有电子供体和受体的分子中，涉及大量 CT 跃迁可以发生，这就导致偶极矩变化很大。因此改变溶剂极性可以观察到谱带位移变化很大。如图 3.10[11] 所示，4-氨基二苯甲酮的两个吸收带受溶剂极性的影响有不同的变化，这表明较低能级的吸收带具有较大的 CT 跃迁。

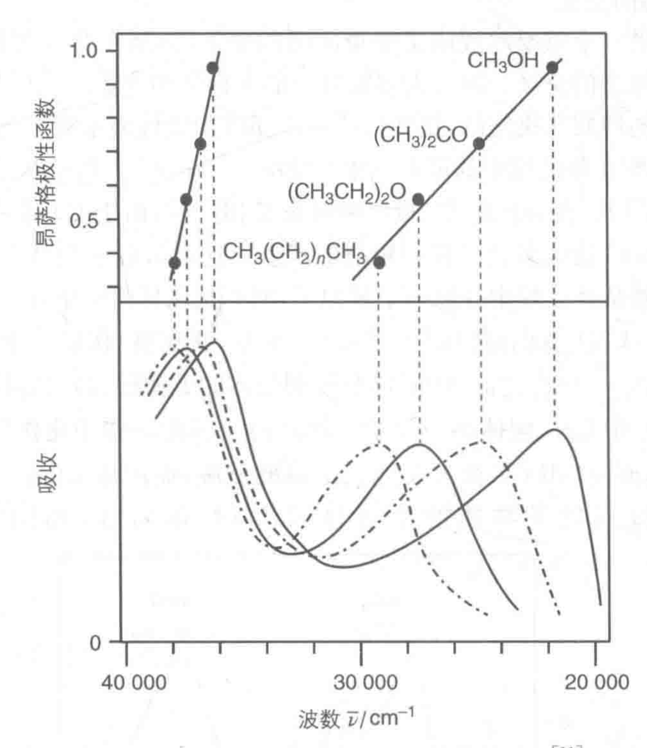



**图 3.10 4-氨基二苯甲酮不同吸收带的位移**[11]

吸收或发射带可随溶剂温度变化而位移。这是因为溶剂极性随温度的降低而降低。这一效应对于金属配合物的 CT 激发带尤为明显，当温度从室温降至玻璃化温度 77 K 时，激发带位移伴随着 CT 带的电子振动结构的表象（如图 3.11 所示[12]）。当化合物插入刚性框架（刚性致变色[13]）时，就会观察到发射光谱的变化。

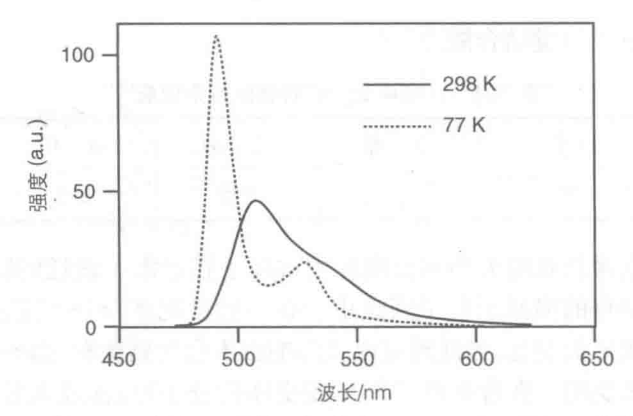



**图 3.11 [Ir(ppy)$_3$]在 2-甲基四氢呋喃(2-Me-THF)中 CT 激发带的位移，由室温下液体溶剂转变到 77 K 下刚性框架**[12]

### 3.6.2 能级态的交叉

溶致变色的一个重要的效应是能量间隔的变化，甚至在改变溶剂极性时不同电子构型的能级态的交叉。因为大多数分子的光化学和光物理性质是由给定多重性最低激发态的性质所决定的，这些性质可以随溶剂极性显示很大的变化。例如，4-氨基二苯甲酮在环己烷中的最低三重态能级为$^3$(n, π$^*$)，其氨基基团具有电荷-转移能级态$^3$(CT)。在异丙醇中，两个能级态是相反的，由于 CT 态在极性溶剂中是稳定的，而 n,π$^*$ 能级态会位移到较高的能级。这就解释了为什么激发态 4-氨基二苯甲酮能够从环己烷中夺取一个氢原子，而不是从异丙醇中夺取[18]。

79

[Ru(LL)$_2$(CN)$_2$]配合物(LL=联吡啶、苄基、联喹啉)在甲醇中、77 K 条件下呈现出[Ru(LL)$_3$]$^{2+}$ 化合物的$^3$MLCT(金属到配体的电荷转移)发射特征(见 8.5.1 节)。在 $H_2SO_4$ 中 $CN^-$ 配体的氮原子一端进行质子化。质子化作用从金属中拉开了负电荷，从而使$^3$MLCT 激发态达到更高的能级，而配体 LL 的$^3$LC 能级不受其影响。因此，双质子物质的发射显示出$^3$LC 的特征，如图 3.12 所示，

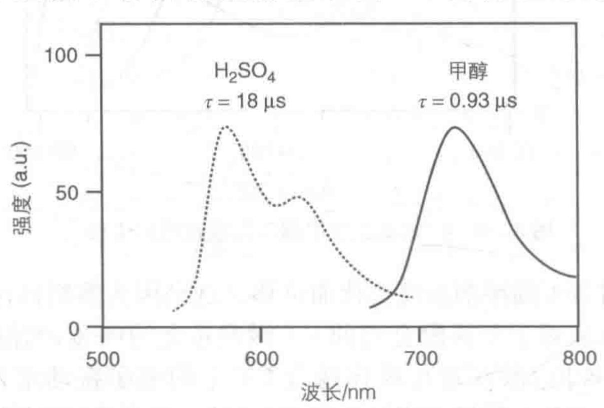



**图 3.12 [Ru(biq)$_2$(CNH)$_2$]$^{2+}$ 在 $H_2SO_4$ 中的发射光谱(虚线)以及[Ru(biq)$_2$(CN)$_2$]在甲醇中 77 K 时的发射光谱(实线)**[19]

$[Ru(biq)_2(CNH)_2]^{2+}$在 $H_2SO_4$ 中 77 K 条件下具有长寿命(18 μs)[19]。

### 3.6.3 温度对激发态寿命的影响

在试验中常发现激发态的寿命 $\tau$ 随温度的升高而降低[20,21]。在没有光反应时,激发态的寿命由下式给出:

$$\frac{1}{\tau}=k_{r}+k_{nr} \tag{3.17}$$

通常认为所观察到的寿命的降低是由于 $k_{nr}$ 的增加,这是由于预计 $k_r$ 不会依赖于温度,并且 $k_{nr} \gg k_r$。因此所观察到的现象可以通过一个与温度无关的量和几个与温度有关的量共同表示:

80

$$\frac{1}{\tau}=k_{nr}=k^{0}+\sum k_{nr}^{i}(T) \tag{3.18}$$

与温度无关的部分 $k^0$ 可以看作是分子的零点运动期间发生的无辐射跃迁。因为量子的零点运动不会停止,所以这样的跃迁甚至在温度接近 0 K 时也会发生。与温度有关的项可以归因于激发态活化的曲面与另一激发态曲面的交叉,由阿伦尼乌斯方程描述:

$$k_{nr}^{i}=A_{i}\exp\left(-\frac{\Delta E_{i}}{RT}\right) \tag{3.19}$$

当温度变化范围涉及溶剂基质的熔点以及附近能级达到平衡时,速率常数的表达式可能更为复杂。在这方面已有详细的研究,特别是金属配合物[20,21]。

这些热激活的过程是产生热激活延迟荧光(见 3.6.4 节)和延迟反应(见 3.7.5 节)的原因,当然这个过程与其他失活过程相互竞争。因此,可以观察到它们具有长的激发态寿命,并且它们的活化能 $\Delta E$ 不能太高。例如, $\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ 因子在 298 K, $\Delta E=4\ 000\ cm^{-1}$ 时为 19.3,以致 $k_{nr}$ 低至 $4\times10^{5}\ s^{-1}$,尽管具有的指数因子的值为 $10^{14}\ s^{-1}$。

### 3.6.4 热激活的延迟荧光

根据定义,荧光发射是自旋-允许的辐射跃迁并具有短的寿命,从纳秒量级到几百纳秒。然而一些情况下,分子发射出极为相似的荧光光谱,但拥有更长的时间衰变并具有复杂非指数动力学。延迟荧光的发射可以由许多机制产生,包括三重态-三重态湮灭("P 型"延迟荧光,见专栏 6.1)、电致发光和化学发光(第 9 章),以及热激活的分子内过程("E 型"延迟荧光),在此进行讨论。

在某些有机分子中,例如染料中的曙红和荧光素, $S_1$ - $T_1$ 之间的裂分很小($\Delta E=20\sim40\ kJ\cdot mol^{-1}$)。由 $S_1$ 态光吸收后成为"即时"荧光,它与系间穿越导致的 $T_1$ 态的过程竞争。热激活通过能隙 $\Delta E$ 及之后的反转的系间穿越 $T_1 \rightsquigarrow S_1$ 产

生激发单重态，然后发出荧光。三重态是长寿命的，延迟荧光在三重态之后。延迟荧光与磷光竞争，磷光强度 $I_P$ 由式(3.20)给出：

$$I_P = Ak_P[T_1] \tag{3.20}$$

81

式中，$A$ 是一个有用的常数，$k_p$ 为磷光的速率常数。延迟荧光的强度 $I_{DF}$ 由式(3.21)给出：

$$I_{DF} = A\Phi_F k'_{isc}[T_1]\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{3.21}$$

式中，$\Phi_F$ 是荧光量子产率，$k'_{isc}$ 是 $S_1$ 与 $T_1$ 态间的系间穿越速率常数。由此得出：

$$\frac{I_{DF}}{I_P} = \frac{\Phi_F k'_{isc}\exp(-\Delta E/RT)}{k_P} \tag{3.22}$$

在一些分子，例如芳香烃中，$S_1 - T_1$ 能隙的大小阻止了热激活延迟荧光。

## 3.7　特定分子

### 3.7.1　氧

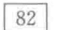
氧分子的分子轨道和电子构型图已在第 2.5 节中有所描述。图 3.13(a)所示为氧分子低能级电子态的势能曲线和吸收光谱图，图 3.13(b)所示为雅布隆斯基图。基态 $^3\Sigma_g^-$ 和两个最低激发态 $^1\Delta_g$、$^1\Sigma_g^+$ 属于相同的电子构型(图 2.8)。因此，它们的势能曲线是嵌套的。$^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Delta_g$ 和 $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ 的跃迁是自旋和对称均禁阻的，这就产生了非常微弱的吸收带。

图 3.13(a)系统介绍了由 $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ 跃迁产生的电子振动带。正如富兰克-康顿原理预期的那样，强度最高的波段对应于 0－0 跃迁。激发态 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$ 具有的能量较基态分别为 95 kJ・mol$^{-1}$ 和 158 kJ・mol$^{-1}$[24]。

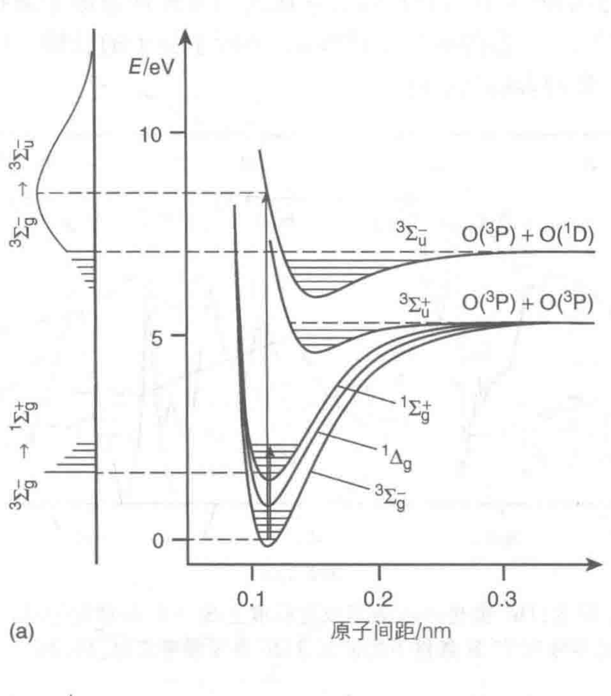
能量较高的激发态 $^3\Sigma_u^+$ 和 $^3\Sigma_u^-$ 属于由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的第一激发态的结构构型，平衡的键长有了很大的增长。$^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ 的对称禁阻跃迁产生一长的连续波带(图中未标出)，集中于 242 nm 以上的连续体(基态分子离解到未活化的氧原子的离解能为 493 kJ・mol$^{-1}$)。较高能级的 $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ 的跃迁是自旋和对称允许的。它从 202.6 nm 开始有吸收并产生电子振动频带，并入了 175.9 nm 以上的连续体(180 kJ・mol$^{-1}$)，其中氧分子离解成一个基态和一个激发态的氧原子，并在 145 nm 处达到最大强度。这样的现象再次说明了富兰克-康顿原理。

在实验室环境下氧分子的直接激发并不容易，因为它在可见-紫外光谱区的吸收较少。然而低能级激发态 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$ 可以很容易地由能量转移得到。激发态

$^1\Sigma_g^+$ 的寿命很短，是因为有很快的分子内转换过程，可达到邻近的寿命较长的 $^1\Delta_g$ 能级，$^1\Delta_g$ 到基态的弛豫是自旋禁阻的。此外，$^1\Delta_g$ 的辐射失活较慢，因为其距基态的能量差很小[依赖于 $\nu^3$，如式(3.12)所示]，以及非辐射过程具有不利的富兰克-康顿因子[图 3.7(a)]。激发态 $^1\Delta_g$ 的寿命在质子溶剂中是毫秒级的，在非质子溶剂中为微秒级，通常被称为单重态氧(专栏 7.1)。它的发射($\lambda_{max}$ = 1 270 nm)可以在其大量的能量转移或在化学发光形成过程中很容易观察到。单重态氧在许多双分子过程和光化学应用中起重要的作用(见 13～15 节)。



83



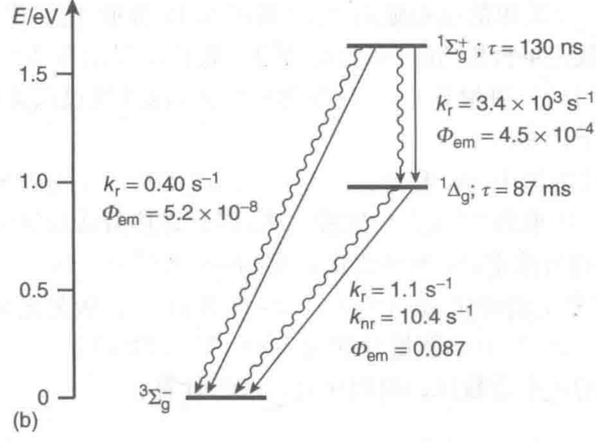




**图 3.13　氧分子：(a) 电子态的吸收光谱(左侧)和势能曲线示意图[22,23]；(b) 在 $CCl_4$ 中的雅布隆斯基图**

### 3.7.2 萘

2.8.3 节中描述了苯,萘和所有的芳香烃都充满 π 成键轨道和空的 $\pi^*$ 反键轨道。大多数的芳香烃在紫外或可见光区具有三个或四个明确定义的吸收频带,起源于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁,分别标记为 $^1L_b$,$^1L_a$,$^1B_b$,$^1B_a$(普氏符号)[25]。在萘中,这些吸收带按照能量增大的顺序排列,如图 3.14(a)所示。吸收带 $^1L_a$ 在较大的体系中(并四苯、并五苯等)位于可见光区,这使化合物具有了特征颜色。最低三重态在所有带苯环的烃类化合物中都具有 $L_a$ 吸收带。在萘中,350～500 nm 区域相应的吸收带是极其微弱的,如图 3.14(c)所示,但它在内部或外部重原子微扰下可获得显著的强度(见 3.1.3 节)。萘的吸收带被极化(平行于分子的长轴),使得萘上不同位置取代基对吸收带的影响也不同。

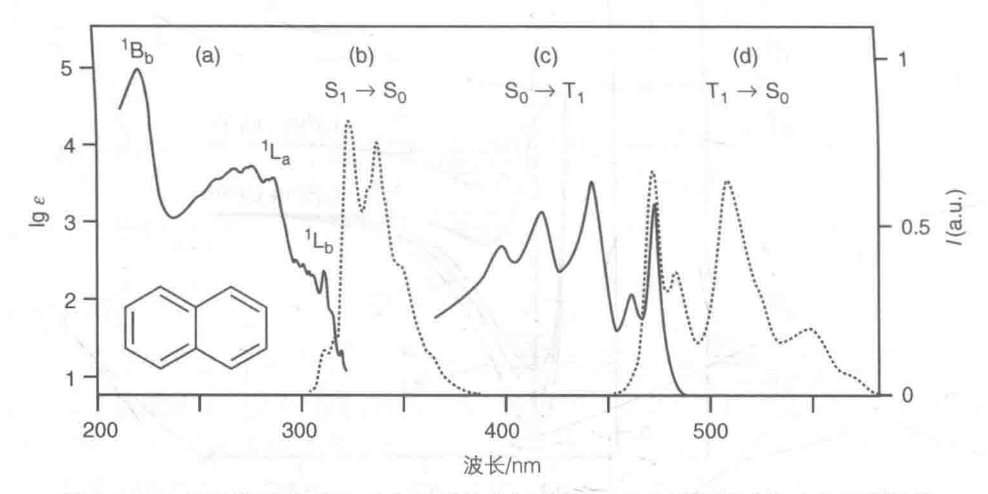



**图 3.14 (a) 吸收;(b) 荧光;(c) 表示议定标度上 $S_0\rightarrow T_1$ 吸收带形状;(d) 95%萘的乙醇溶液在 77 K 条件下的磷光谱图(参见参考文献[10,26])**

我们可以做一个简单的雅布隆斯基图(如图 3.15 所示)的参考图,来表示激发态 $S_1$ 和 $T_1$ 的最低能量自旋-允许和自旋禁阻。较高能量的单重激发态转变为 $S_1$ 的效率为 100%,可通过测量 $S_n(n>1)$ 发射的荧光,以及通过改变激发波长,测量 $S_1$ 稳定的荧光量子产率。

84

室温下在极性溶剂中,$\Phi_F$ 和 $\Phi_{ST}$ 分别为 0.20、0.80[27],使得 $S_1 \rightsquigarrow S_0$ 的内转换可以忽略不计。单重态-三重态的能隙过大,以允许热激活延迟荧光的发生。

77 K 下在刚性溶液中,$S_1$ 可导致强荧光($\Phi_F=0.55,\tau=96$ ns),而 $T_1$ 在刚性介质中 77 K 时只产生弱磷光($\Phi_P=0.051,\tau=2.3$ s)[25]。从荧光和磷光带的振动结构可得,$S_1$ 和 $T_1$ 态 0-0 的能量分别为 3.88 eV、2.62 eV。①

$S_1$ 辐射失活的速率常数($k_F$)可以由式(3.23)计算:

① 磷光只能在刚性基质、77 K 温度下观察到,是因为在流体溶液中存在的杂质和痕量氧分子(浓度<μmol/L)通过动力学猝灭作用,有效地猝灭了长寿命的 $T_1$ 激发态(第 6 章)。

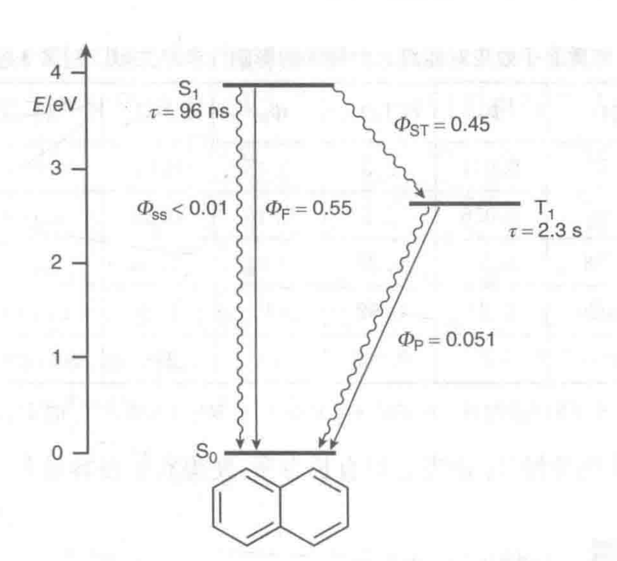



**图 3.15　在 77 K 下，刚性结构萘的雅布隆斯基示意图**

$$k_{\mathrm{F}}=\frac{\Phi_{\mathrm{F}}}{\tau(\mathrm{S}_1)}=6\times10^{6}\ \mathrm{s}^{-1} \tag{3.23}$$

由于较大的能隙，$S_1 \rightsquigarrow S_0$ 的内转换如预计的可以忽略不计，通过将 C—H 键氘化成 C—D 键也可以看出对 $\Phi_F$ 和 $\tau(S_1)$ 的作用很小。$S_1 \rightsquigarrow T_1$ 系间穿越的速率常数（$k_{ST}$）可由下式得到：

85

$$k_{\mathrm{ST}}=\frac{1}{\tau(\mathrm{S}_1)}=-k_{\mathrm{F}}=4\times10^{6}\ \mathrm{s}^{-1} \tag{3.24}$$

$T_1$ 的辐射失活速率常数（$k_P$）可由式（3.25）计算得到（$\eta_{ST}=0.45$）：

$$k_{\mathrm{P}}=\frac{\Phi_{\mathrm{P}}}{\eta_{\mathrm{ST}}\tau(\mathrm{T}_1)}=5\times10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1} \tag{3.25}$$

$T_1 \rightarrow S_1$ 系间穿越的速率常数（$k_{TS}$）由式（3.26）可得：

$$k_{\mathrm{TS}}=\frac{1}{\tau(\mathrm{T}_1)}-k_{\mathrm{P}}=4\times10^{-1}\ \mathrm{s}^{-1} \tag{3.26}$$

正如预计的，$T_1 \rightsquigarrow S_0$ 系间穿越的速率受氘化作用的影响（见 3.3.2 节）：对于萘-$d_8$，$\Phi_P$ 在 0.18 左右[25]，$\tau(T_1)=18.4$ s。从这些数据可得，$k_P=2\times10^{-2}\ s^{-1}$，$k_{TS}$ 下降到约 $4\times10^{-2}\ s^{-1}$。

表 3.2 所示为 1-卤代萘 $\Phi_F$ 的降低以及 $\Phi_P$ 的增加，$S_1 \rightsquigarrow T_1$ 和 $T_1 \rightsquigarrow S_0$ 系间穿越过程的速率以及 $T_1 \rightarrow S_0$ 的磷光速率强烈地受到取代氢原子的重原子诱导的自旋-轨道耦合作用的影响。

表 3.2 内部重原子效应对能级之间转换的影响[a]（参考文献[25]第 2 卷第 126 页）

| 分子 | $\Phi_F$ | $\Phi_P$ | $\tau(T_1)/s$ | $\Phi_{ST}$ | $k_P/s^{-1}$ | $k_{ST}/s^{-1}$ | $k_{TS}/s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 萘 | 0.55 | 0.051 | 2.3 | 0.45 | 0.05 | $0.82\times10^6$ | 0.39 |
| 1-氟萘 | 0.84 | 0.056 | 1.5 | 0.16 | 0.23 | $0.57\times10^6$ | 0.42 |
| 1-氯萘 | 0.058 | 0.30 | 0.29 | 0.94 | 1.10 | $49\times10^6$ | 2.35 |
| 1-溴萘 | 0.0026 | 0.27 | 0.02 | 1 | 13.5 | $1\,850\times10^6$ | 36.5 |
| 1-碘萘 | <0.000 5 | 0.38 | 0.002 | 1 | 190 | $>6\,000\times10^6$ | 310 |

[a]数据适用于 77 K 下的刚性溶液。在室温，$k_{TS}$ 是由 $T_1$ 的双分子失活或 $T_1$ 的反应决定的。

因为萘和其他芳烃 $T_1$ 激发态具有长寿命，使得它们很容易参与到双分子过程中（第 6 章）。

### 3.7.3 二苯甲酮

二苯甲酮的吸收光谱［图 3.16(a)］有两个主要的吸收带，最大吸收分别在约 350 nm 和约 250 nm 处。较长波带相对较低的 $\varepsilon_{max}$（$\sim100\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$）表明该频带是由 $n\rightarrow\pi^*$ 的对称禁阻跃迁产生的。这与乙醇替代环己烷时，最大吸收带发生蓝移的结果是相符的（见 3.6.1 节）。更高能量、非常强的吸收带归因于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的跃迁。

86

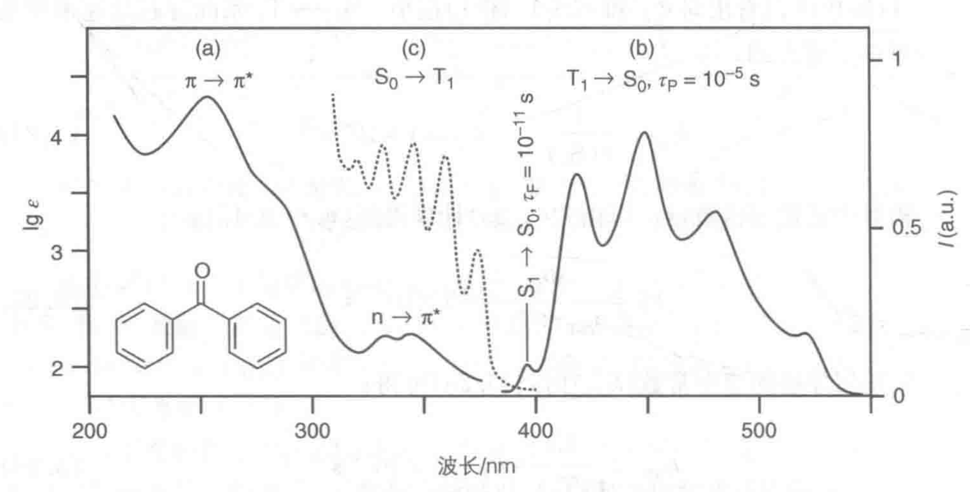



图 3.16 室温下，二苯酮在环己烷溶液中的吸收光谱(a)和发射光谱(b)，以及 77 K 下，在刚性溶剂中的激发谱图(c)[28]

图 3.16(b)为二苯甲酮在 298 K 下的发射光谱，图 3.16(c)为 77 K 下二苯甲酮在刚性基质中的激发光谱（注意在 77 K 下有较高的振动分辨率）。在室温下，大约 400 nm 处非常弱的发射带显示出一个非常短寿命的组分（6～20 ps）以及一个长寿命组分。第二个组分的发射强度是随温度而变化的，它在 77 K 温度下会消失。400 nm 以上的发射带强度以及其结构所具有的寿命要长得多［10～5 s，如图

3.16(b)所示]。这一结果使得弱的发射带产生 $S_1(n,\pi^*)\rightarrow S_0$ 的荧光以及强发射带产生 $T_1(n,\pi^*)\rightarrow S_0$ 的磷光(图 3.16)。这些归类由振动结构的间距确认($1\,700\ cm^{-1}$),它对应于 C=O 的振动频率[图 3.16(c)]。寿命极短的荧光组分归属于即时荧光($\tau_F=6\sim20$ ps),发射带寿命较长的以及与温度相关的组分归属于 E 型延迟荧光(见 3.6.4 节):$S_1$ 激发态由逆 $T_1 \rightsquigarrow S_1$ 系间穿越所构成[29]。

77 K 下激发 $S_1(n,\pi^*)$带,二苯甲酮显示出强的磷光($\Phi_P=0.90$),寿命为 $6\times10^{-3}$ s。磷光的量子产率表明系间穿越失活的效率大约为 1,$\Phi_{ST}=\eta_{ST}$,因此,$S_1 \rightsquigarrow S_0$ 内转换的效率($\Phi_{SS}$)远低于 0.01。

系间穿越速率常数可由式(3.27)计算出:

$$k_{ST}=\frac{\Phi_{ST}}{\tau(S_1)}=10^{11}\ s^{-1} \tag{3.27}$$

如此高的 $k_{ST}$ 值显示,$S_1(n,\pi^*)$由于系间穿越的失活作用不会直接到 $T_1(n,\pi^*)$态,这是一个禁阻的过程,然而到 $T_2(\pi,\pi^*)$态是允许的(El-Sayed 规则,见 3.3.2 节)。这一结果显示,如图 3.17 所示,在二苯甲酮中 $\pi,\pi^*$ 激发态大的单重态-三重态的裂分导致 $T_2(\pi,\pi^*)$态比 $T_1(n,\pi^*)$态低。因此由式(3.27)得到的速率常数指的是 $S_1(n,\pi^*)\rightsquigarrow T_2(\pi,\pi^*)$的过程。之后,$T_2(\pi,\pi^*)$通过内转换迅速松弛到非常接近的 $T_1(n,\pi^*)$能级。

87

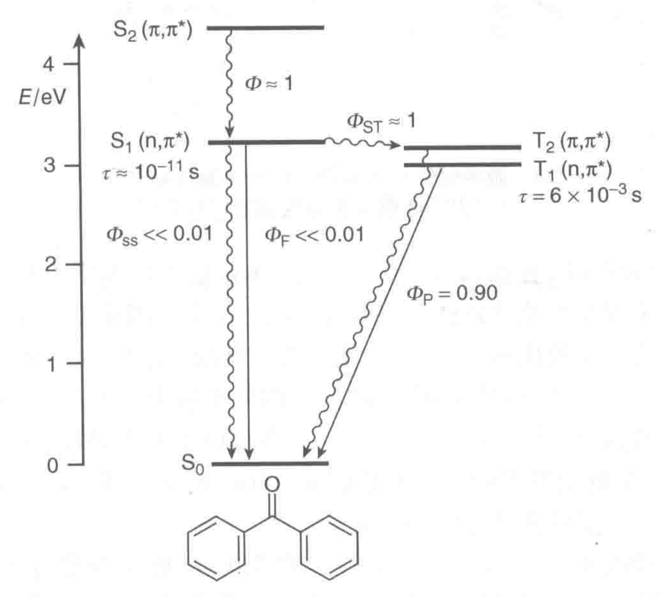



**图 3.17 77 K 下,二苯甲酮在刚性基质中的雅布隆斯基图**

式(3.16)可用于计算磷光速率常数[$k_P$,式(3.28)]以及 $T_1 \rightsquigarrow S_0$ 系间穿越的速率常数[$k_{TS}$,式(3.29)]:

$$k_P = \frac{\Phi_P}{\eta_{ST}\tau(T_1)} \approx 150\ s^{-1} \tag{3.28}$$

$$k_{TS} = \frac{\Phi_{TS}}{\eta_{ST}\tau(T_1)} = 17\ s^{-1} \tag{3.29}$$

在一定环境温度范围内，荧光会太弱而不能准确测量，$k_F$ 的值可以从将 $\varepsilon_{max}$ 与 $\tau_0$ 关联的公式得到，由激发态的辐射寿命[式(3.14)]得出 $\tau_0 = 10^{-6}\ s^{-1}$。

### 3.7.4 锌(Ⅱ)四苯基卟啉

卟啉[30][图 3.18(a)]是一个循环的四吡咯荧光团，可以被认为是许多重要颜

88

料和染料的根源，包括叶绿素。在中心氮原子处的两个极弱的酸质子($pK_a = 16$)可以由各种金属离子取代，例如，

$$H_2P + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnP + 2H^+$$

(a) (b)

图 3.18 游离碱性卟啉和锌(Ⅱ)四苯基卟啉的分子式
(指出了卟啉衍生物常用的编号顺序)

在锌卟啉[ZnTPP，如图 3.18(b)所示]中，苯环被扭转出分子平面 60°～90°，使得苯基团在一定程度上从共轭体系的大环中孤立出来。因此低能级的电子跃迁只限于四吡咯环的非定域化的 π 体系，这就表现出近似 $D_{4h}$ 对称性，并且基态和激发态大幅度地嵌套。在 ZnTPP 中，两个最高占据分子轨道为 $a_{2u}(\pi)$ 和 $a_{1u}(\pi)$，两个简并的最低未占据分子轨道是 $e_g(\pi^*)$。该基态的电子组态是$(a_{1u})^2(a_{2u})^2$，会产生单重态基态 $S_0$，最低激发态的电子组态是$(a_{1u})^2(a_{2u})^1(e_g)^1$ 和$(a_{1u})^1(a_{2u})^1(e_g)^1$，并会产生单重和三重激发态，如图 3.19 所示。

ZnTPP 的吸收光谱(图 3.20)在 589 nm 和 549 nm 处(ε 分别等于 5 000 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$，29 600 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)显示了两个频带(通常称为 Q 带)[31]。第一个吸收带对应于 0－0 跃迁，也就是到最低能级单重激发态 $S_1$ 的电子态，第二个吸收带对应于 0－1 振动谐波。在 423 nm 处有极强的吸收带($\varepsilon = 5.7 \times 10^5\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$)，有时也称为 Soret 带，是第二激发单重态 $S_2$ 的起源(0－0 跃迁)。其他较强吸收带出现在

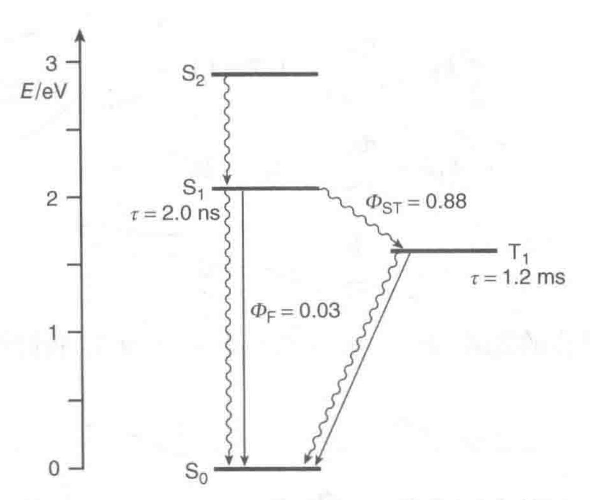



图 3.19 298 K 下在甲苯中 ZnTPP 的雅布隆斯基图

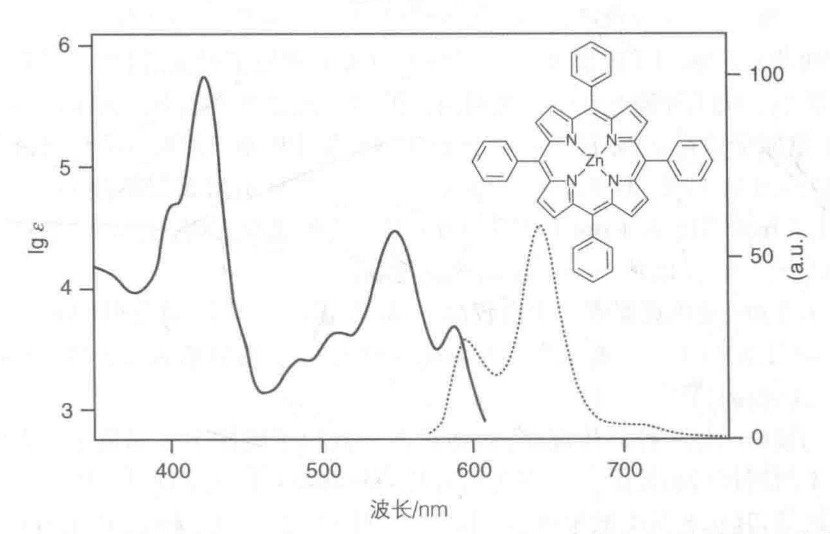



图 3.20 298 K 下在甲苯中 ZnTPP 的吸收光谱(实线)[31]和荧光光谱(虚线)[32]

更短的波长范围。

ZnTPP 在 0－0 $S_0 \rightarrow S_1$ 的吸收波长处显示出荧光[32]，在 778 nm 处 $T_1$ 激发态的零振动能级显示出磷光[33]。

室温下在甲苯中，ZnTPP 的 $\Phi_F = 0.033$，$\tau(S_1) = 2.0$ ns，$\Phi_{ST} = 0.88$(由瞬态吸收光谱测定)[30,34]。由于 $\Phi_F$ 和 $\Phi_{ST}$ 之和大于 0.9，很显然 $S_1 \rightsquigarrow S_0$ 的内转换只起很小的作用($\Phi_{SS} < 0.1$)。在 77 K 下刚性介质中，其荧光也很微弱($\Phi_F = 0.03$)，但仍高于磷光($\Phi_P = 0.012$)。在此条件下，$\tau(T_1) = 25.5$ ms 远高于 298 K 下从瞬态吸收实验中获得的 $T_1$ 激发态的磷光寿命(1.2 ms)。



室温下得到的结果可用于计算 $S_1$ 激发态失活产生荧光过程的系间穿越和内转换的速率常数：

$$k_F = \frac{\Phi_F}{\tau(S_1)} = 1.7 \times 10^7\ s^{-1} \tag{3.30}$$

90

$$k_{ST} = \frac{\Phi_{ST}}{\tau(S_1)} = 4.4 \times 10^8\ s^{-1} \tag{3.31}$$

$$k_{SS} = \frac{\Phi_{SS}}{\tau(S_1)} < 5 \times 10^7\ s^{-1} \tag{3.32}$$

由 77 K 温度下获得的数据($\Phi_{ST} = \eta_{ST} = 0.9, \Phi_{TS} = 0.99$)，我们得到：

$$k_P = \frac{\Phi_P}{\eta_{ST}\tau(T_1)} = 0.5\ s^{-1} \tag{3.33}$$

$$k_{TS} = \frac{\Phi_{TS}}{\eta_{ST}\tau(T_1)} = 40\ s^{-1} \tag{3.34}$$

在四苯基卟啉(TTP)的苯环 4 号位上引入卤素原子对 ZnTPP 的吸收光谱几乎没有影响。荧光和磷光带的位置对卤素的取代敏感度也很小。然而，在 77 K 下 $\Phi_F$ 由于重原子效应而减小[30]：对于 ZnT(4—X)PP，$\Phi_F$ 为 0.03(X—H)、0.017(X—Cl)、0.003 4(X—Br)、0.001 6(X—I)。$\tau_T$ 也显示出类似的趋势：25.5 ms(H)、24.5 ms(Cl)、13.4 ms(Br)、5.0 ms(I)。这些结果表明，正如所预料的，重原子有利于 $S_1 \rightsquigarrow T_1$ 以及 $T_1 \rightsquigarrow S_0$ 的系间穿越。

在 428 nm 处也观察到一个由较高 $S_2$ 激发态($\tau = 3.6$ ps)发射的非常微弱的荧光($\Phi_F = 1.8 \times 10^{-3}$)。有关发光卟啉配合物的数据，参见第 8.5.3 节。

### 3.7.5 $[Cr(en)_3]^{3+}$

乙二胺(en)是一种二齿配位体，通过两个氮原子链接至金属离子(图 3.21)。金属离子周围排列的氮原子近似为八面体($D_3$ 对称)，$[Cr(en)_3]^{3+}$ 具有一个电子排布的轨道，其状态图类似于$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$(图 2.30)。因为$(t_{2g})^3$ 的开壳层，它在$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$、$[Cr(en)_3]^{3+}$ 及其他所有 Cr(Ⅲ)配合物中的基态是一个四重峰，其激发态不是四重峰就是双峰(见 2.9.2 节)。

图 3.21 为$[Cr(en)_3]^{3+}$ 的吸收和发射光谱[35]。图 3.22 显示了电子态简化的雅布隆斯基图以及能量曲线的示意图。

在约 350 nm 和约 470 nm 处的两个弱的吸收带归因于自旋允许、对称禁阻的以金属为中心的$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 和$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ 跃迁(MC，见 2.9.1 节)。由于激发态$^4T_{2g}$、$^4T_{1g}$ 比基态失真，导致吸收带是宽的，这归因于金属-配体反键轨道 $e_g^*$ 中存在的电子。在 670 nm 处非常弱的结构吸收带归因于自旋和对称禁阻的$^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ 内部构型的跃迁(嵌套能量曲线)。我们可以忽略其他非常接近于$^2E_g$ 能级的$^2T_{1g}$ 的双峰。

91

288 K 温度下在水相中，$[Cr(en)_3]^{3+}$ 在 680 nm 处显示出非常弱和窄的发射

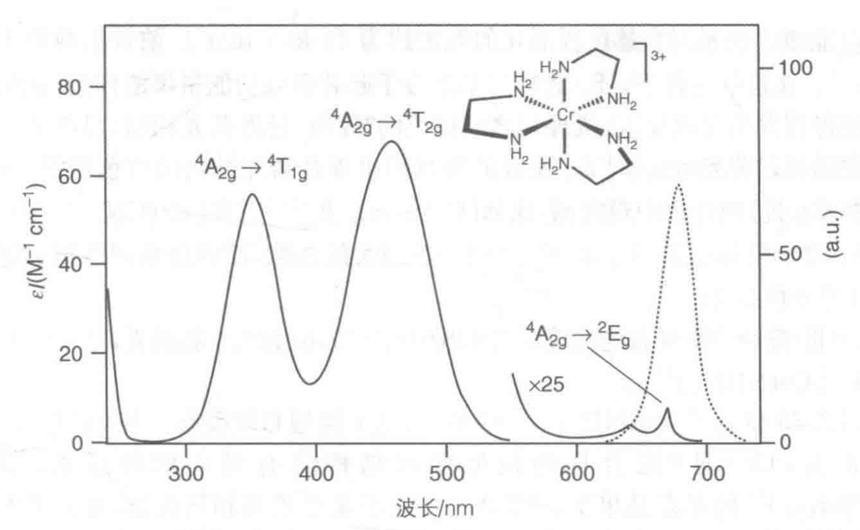



图 3.21 室温下在水相中$[Cr(en)_3]^{3+}$的吸收光谱(实线)和发射光谱(虚线)[35]

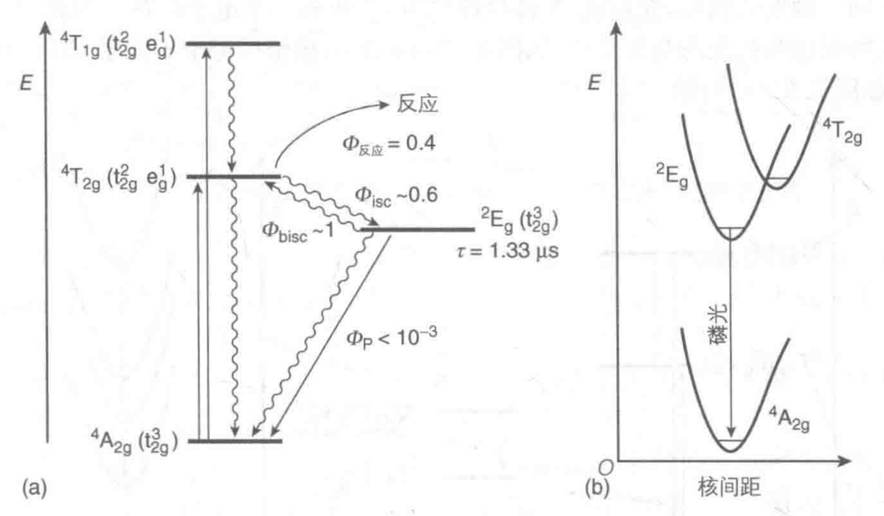



图 3.22 (a) 室温下$[Cr(en)_3]^{3+}$的雅布隆斯基图;(b) 电子态的势能曲线

带($\Phi_P < 1\times10^{-3}$,$\tau=1.33\ \mu s$)。77 K 下在刚性基质中,发射更强且寿命较长($\tau=120\ \mu s$),$^4A_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ 中最强振动组分与 0-0 振动组分(670 nm)重叠。与有机分子的 $S_0\rightarrow T_1$ 吸收带相反的是,自旋禁阻的$^4A_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ 吸收带可以被观察到,因为重原子 Cr 的存在,使得其吸收带很窄且强度足够大(见 3.1.3 节)。重原子作用同样有利于$^2E_g\rightarrow{}^4A_{2g}$ 和$^2E_g\rightsquigarrow{}^4A_{2g}$ 形式的自旋禁阻跃迁过程。

92

室温下在水相中,$[Cr(en)_3]^{3+}$及其他 Cr(Ⅲ)化合物的发光行为的特征是一个高效的光化学反应,起源于$^4T_{2g}$ 能级,使得配合物分解。尽管光敏化和猝灭实验[36]确实表明最初电子集中于$^4T_{2g}$ 能级,发生光反应($\Phi_{反应}=0.4$)和系间穿越到$^2E_g$($\Phi_{isc}=0.6$),以及最重要的不唯一的$^2E_g$ 失活路径逆系间穿越($\Phi_{bisc}=1$)

至$^4T_{2g}$能级。逆系间穿越过程活化的能量约为 42 kJ·mol$^{-1}$，前置指数因子约为$10^{13}$ s$^{-1}$。在这些条件下，$^2E_g$能级对基态分子起着重要的能量停泊作用(能量储存器)，使得其发生延迟反应，机理与之前讨论的"E型"延迟荧光相似(见 3.6.4 节)。一个宽的延迟荧光带由于$^4T_{2g}$能级的失真而出现在磷光结构的红色侧端，这可以在一些 Cr(Ⅲ)配合物中观察到，比如$[Cr(urea)_6]^{3+}$[37]。在$[Cr(CN)_6]^{3-}$中，强配体场的$CN^-$配体引起$^4T_{2g}$和$^2E_g$之间一个很大的能隙，使得逆系间穿越不能够发生[21](见专栏 8.2)。

Cr(Ⅲ)配合物激发态的性质在激光器中有所应用(如红宝石激光，见专栏 12.1)。

### 3.7.6 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

图 2.29 显示了$[Co(NH_3)_6]^{3+}$的轨道、电子构型和能级态。与 Cr(Ⅲ)配合物不同的是，Co(Ⅲ)配合物的最低能级结构具有封闭的外壳层。因此，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$的基态是单重态的$^1A_{1g}$，激发态是单重态和三重态，类似于大部分有机分子。图 3.23(a)为雅布隆斯基图。单重态和三重态的激发态$T_{1g}$和$T_{2g}$均属于同一激发态构型，在金属-配体反键轨道$e_g^*$中有一个电子存在。因此，与基态相比所有这些激发态是失真的，如图 3.23(b)所示，该情况完全不同于 Cr(Ⅲ)配合物[如图 3.22(b)所示]。

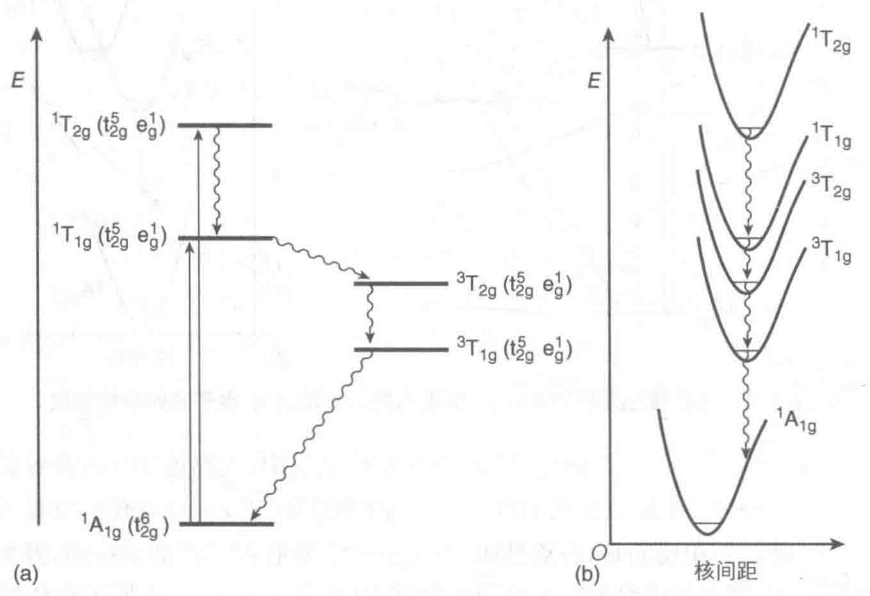



**图 3.23 (a) 室温下$[Co(NH_3)_6]^{3+}$的雅布隆斯基图；(b) 电子态的势能曲线示意图**

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$在水中的吸收光谱(图 3.24)显示出两个宽的低强度的峰，最大吸收位于 472 nm($\varepsilon_{max}$=55 M$^{-1}$·cm$^{-1}$)和 338 nm($\varepsilon_{max}$=49 M$^{-1}$·cm$^{-1}$)处，并且在较短波长处有一强吸收带的尾(在 200 nm 处$\varepsilon_{max}$约为 $2\times10^4$ M$^{-1}$·cm$^{-1}$)[38]。两个弱吸收峰归因于$^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1g}$和$^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{2g}$的自旋-允许但对称禁

阻的 MC 跃迁，较高能量的吸收带归因于自旋-允许配体至金属的电荷转移(LMCT)跃迁(图 2.28)。这一解释可由$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$($X^-=F^-,Cl^-,Br^-,I^-$)配合物的光谱验证。$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$的光谱显示，参照$[Co(NH_3)_6]^{3+}$的谱图，有以下特征(图 3.24)：① 降低对称性可引起$^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1g}$吸收带变宽；② 因为 $Br^-$ 与 $NH_3$ 相比，较小的配位场强度引起吸收带较小的红移；③ 与 $NH_3$ 相比，$Br^-$ 较低的电离电位引起 LMCT 带很大的红移。

93

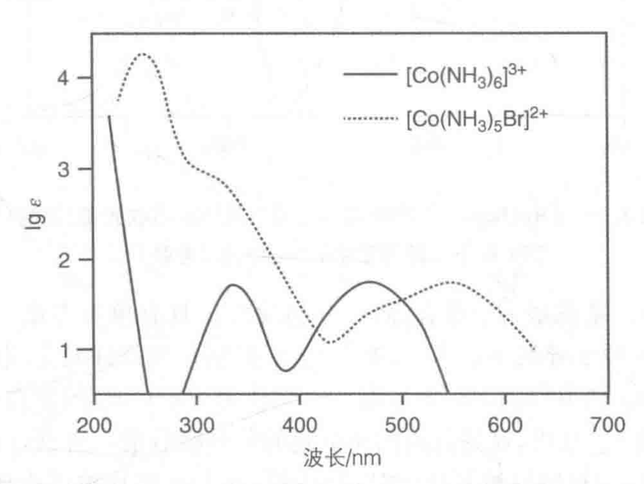



**图 3.24 室温下$[Co(NH_3)_6]^{3+}$和$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$在水中的吸收光谱**

$^1A_{1g}\rightarrow{}^3T_{1g}$和$^1A_{1g}\rightarrow{}^3T_{2g}$的自旋和对称禁阻跃迁不产生可观察的谱带。甚至在 77 K 下，无论荧光还是磷光都观察不到。在 472 nm 和 365 nm 光激发下可以观察到一个被配体取代后的光反应具有很低的量子产率($5\times10^{-4}\sim5\times10^{-3}$)，然而在 LMCT 带(254 nm)的激发引起了有效的氧化还原分解反应(对于$[Co(NH_3)_6]^{3+}$，$\Phi_{反应}=0.16$，接近于配体$[Co(NH_3)_5I]^{2+}$)[38]。

94

这些结果表明 MC 激发态的衰减(图 3.23)是由一串联的无辐射失活作用支配的，最终至基态，由于较小的能隙以及金属原子(重原子)的存在，激发态比基态失真。LMCT 激发态引起的高效率的反应与 CT 跃迁引起的分子内氧化还原过程产生 Co(Ⅱ)配合物相一致，正如预料的——在水中发生快速分解作用，如：

$$[Co^{3+}(NH_3)_5(I^-)]^{2+}+h\nu(I^-\rightarrow Co^{3+})\rightarrow[Co^{2+}(NH_3)_5(I)]^{2+}\rightarrow Co^{2+}_{aq}+5NH_4{}^{+}+I$$

### 3.7.7 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(图 3.25)是一大类复合物的原型(见 8.5.1 节)并在过去的 40 年间已经在光物理和光化学实验室中有了最广泛和普遍的研究应用。

$Ru^{2+}$是 $d^6$ 体系，聚吡啶配体通常是无色分子，具有定位于氮原子的 σ-供体轨道以及芳香环上或多或少非定域的 π 供体和 $\pi^*$ 受体轨道。$[Ru(bpy)_3]^{2+}$具有 $D_3$ 对称性，但第一近似值可以被认为是一个八面体配合物。因此，图 2.28 所示的轨道示意图很合适。基态电子构型有一个封闭的外壳与 $\pi_M(t_{2g})^6$ 作为最高占据分子

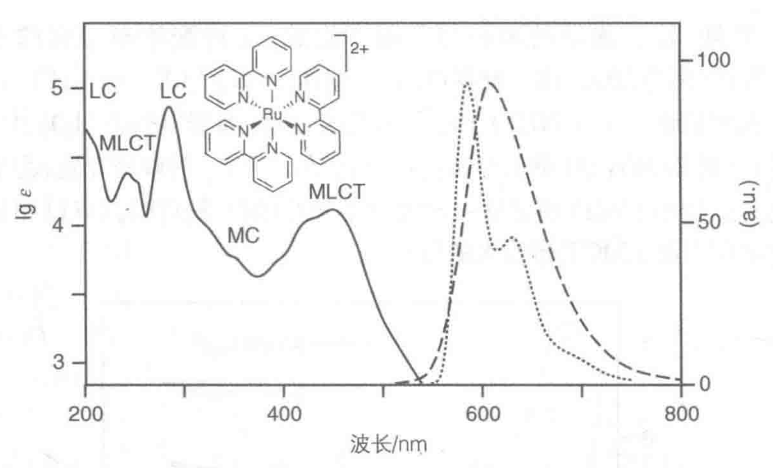



**图 3.25 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 在室温下乙醇溶液中的吸收光谱(实线)和在 77 K 下乙醇溶液中的发射光谱(虚线)**[20]

95 轨道(HOMO)。基态是一单重态,而所有的激发态具有单重态或三重态多重性,尽管重金属 Ru 原子导致单重态-三重态混合,特别是激发涉及金属轨道。一个电子从 $\pi_M$ 推至 $\sigma_M^*$ 轨道得到 MC 激发态。以配体为中心(LC)的激发态可以通过促进电子从 $\pi_L$ 至 $\pi_L^*$ 获得,这是自由配体引起的紫外吸收的一种跃迁(如图 3.25 所示)。由于 Ru(Ⅱ)很容易被氧化,难以被还原,而 bpy 容易被还原却难以被氧化,MLCT 激发态预计具有很低的能量,而 LMCT 激发态具有非常高的能量。图 3.26(a)为$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的雅布隆斯基图。

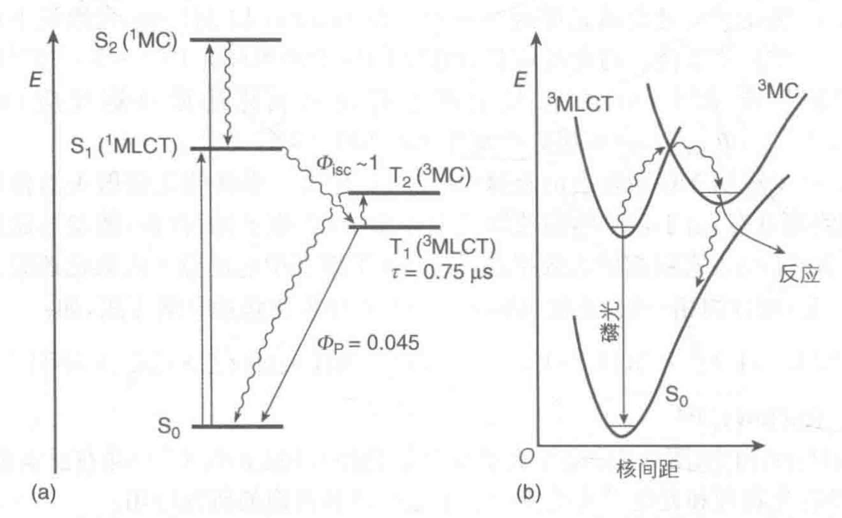



**图 3.26 (a) 室温下$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的雅布隆斯基图;**
**(b) $[Ru(bpy)_3]^{2+}$电子态的势能曲线示意图**

正如我们在例子$[Co(NH_3)_6]^{3+}$中所看到的(见前一节),$d^6$ 八面体配合物 MC 激发态与沿着金属-配体振动坐标的基态几何形状相比,很大程度上被取代,如图

3.26(b)所示。MLCT 和 LC 激发态没有失真,因为配体上激发的电子已经解离。

图 3.25 所示为$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的吸收光谱[20]。通过与质子化的联吡啶吸收光谱相比较,在 185 nm(在图中未示出)和 285 nm 处的吸收带归因于自旋-允许 LC 态的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。剩下的两个在 240 nm 和 450 nm 处的强吸收带归因于 MLCT 的 $\pi_M \rightarrow \pi_L^*$ 跃迁。在 322 nm 和 344 nm 处的肩峰可能是由 MC 跃迁导致。在 77 K 温度乙醇-甲醇玻璃态下,吸收光谱的长波长尾处(约 550 nm)有一肩峰($\varepsilon \approx$ 600 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)。此吸收峰被认为是由自旋禁阻的 MLCT 跃迁导致。该$^1$MLCT 带在约 450 nm 的最大值对溶剂有略微敏感,表明可瞬时检测偶极激发态 $[Ru^{3+}(bpy)_2(bpy^-)]^{2+}$的形成。

96

在$[Ru(bpy)_3]^{2+}$任一吸收带激发都会导致发光[如图 3.26(b)所示],这归因于最低$^3$MLCT 激发态,因此被称为磷光。在温度为 2~70 K 时,与温度相关的详细研究表明,发光起源于一组有三个紧密间隔的处于热平衡的能级,因此可以被认为是一个能级态。在数百种不同溶剂和温度下对其发光的研究[20]表明,它对溶剂和温度均有依赖性。在室温下醇溶液中,$\lambda_{max}$=620 nm,$\tau_P$=0.75 μs,$\Phi_P$=0.045。在 77 K 下刚性醇基质中,$\lambda_{max}$=578 nm,$\tau_P$=5.2 μs,$\Phi_P$=0.35。77 K 下的振动结构显示能量间隙约为 1 300 $cm^{-1}$,相当于芳环中 C—N 和 C—C 键的伸缩振动能量,从而表明此类伸缩振动是受体失活的关键。这明确证明了该离子发光状态的 MLCT 性质。从失真的 MC 激发态激发会产生高斯型带而缺乏振动结构。最低$^3$MC 激发态被认为是在水溶液中发生 Ru—N 键有效断裂反应的原因(量子产率大约为 $10^{-3}$~$10^{-5}$),导致外消旋化或配体的置换,这取决于实验的条件。极速的光谱技术已经证明$^3$MLCT 激发态发射的粒子增长时间在亚皮秒时间尺度,并且从由激发获得的较高单重态到最低三重态的系间穿越的效率在本质上是统一的。由式(3.13)计算的辐射寿命约为 13 μs。

## 3.8 半导体

固态材料经常用能带理论来描述,乍看之下似乎与之前章节中介绍分子的语言完全不同。然而,两种语言紧密并存,因为固体可视为原子的无限大的集合。如图 3.27 所示,原子的特征为 HOMO 和 LUMO(最低未占据分子轨道)轨道[图 3.27(a)]。簇可以被描述为原子轨道的组合,产生紧密间隔的填充轨道,并有较高的能量,以及一组紧密间隔的空轨道[图 3.27(b),(c)]。该系统的尺寸进一步增加与分立能级的减少及频带的形成[图 3.27(d)]相关联。由 HOMO 轨道形成的频带被称为价带(VB),而起源于 LUMO 的频带被称为导带(CB)。VB 和 VC 之间的能量间隔定义为能带间隙(图 3.27 中的 $E_g$)。根据 $E_g$ 的值,固体可分为导体、半导体或绝缘体。$E_g$ 值在 1~4 eV 之间的材料通常被归为半导体。

对于本征半导体的费米能级,即电子的理论能量,例如硅,占有 VB 和 CB 轨道

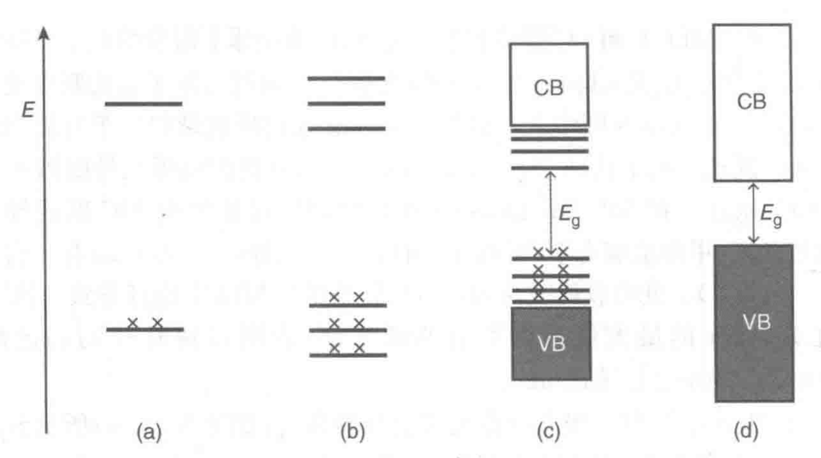



**图 3.27 (a) 分子;(b) 分子簇;(c) 量子点(QD);(d) 大块体积的半导体中的电子能级($E_g$ 为带隙能量)**

97

的概率为 50%,位于 VB 的最高能级与 CB 的最低能级之间。费米能级可以通过掺杂原子具有价电子较高(n-掺杂)或较低数目(p-掺杂)的半导体而移动。例如,硅可以与一组 XV 族元素掺杂,如 P,或者与一组 XIII 族元素掺杂,如 B。在 Si 中掺杂 P 时,同 $k_BT$ 相比,室温下需要能量移动额外的电子进入 CB 轨道(0.045 eV)。因此,热能能够电离"杂质",而引起 CB 轨道中电子密度的增加,从而使费米能级移近 CB。

由一个能量相当或高于带隙能的光子[UV,可见或近红外(NIR)光]激发块状半导体,可促进一个电子从 VB 移向 CB(图 3.28)。最初产生的电子-空穴对称为激子,受到由相反电荷的静电引力紧紧地约束。在热弛豫成自由电子和空穴后,这点电荷载体可以通过非辐射或辐射的过程重组,或者被半导体体积或表面上的缺陷捕获(图 3.28)。与金属相比,半导体的 VB 和 CB 以非常接近或其他方式彼此重叠,能带隙的存在阻止了电子-空穴载流子的快速失活,从而使得发光可以被观察到。

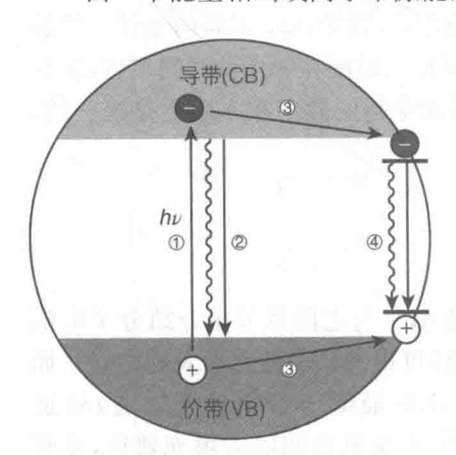



**图 3.28 在半导体中电子进行的主要过程: ① 激发;② 自由电荷载体的辐射及非辐射衰减;③ 电荷捕获;④ 电荷载体缺陷的辐射及非辐射重组(为清楚起见,自由电子被空穴捕获的重组及其相反过程被忽略)**

对于掺杂的半导体,激发电子从 VB 到掺杂受体的能级或者从掺杂供体的能级到 CB 所需要的能量比 $E_g$ 要低。在半导体掺杂的特殊情况下,与无掺杂的原始的半导体内部带隙相比,这一较低的能量被称为外在的带隙。

在一个孤立的半导体中,VB、CB 和费米能级贯穿整个晶体,具有恒定的能量。然而,

p-型掺杂的半导体与n-型掺杂的半导体相接触会形成p-n接合点,在接触面会出现电荷的移动,以便在p-n接合点的费米能级相一致,这导致能量有一个弯曲度(称为带弯曲)。类似的能带弯曲过程发生在半导体浸泡于电解液中。这令人想起相接触的两种不混溶的液体的电平衡过程:在接触点的压力相等时会到达电平衡。

98

正如第3.1节所描述的分子,光子吸收的选择原则说明,只有在动量上没有变化的跃迁是允许的。在固体情况下,光子的动量较晶体动量要小,辐射过程中应基本上保存电子动量 $\hbar k$。在更详细的图片中,CB和VB可以在一个能量显示为电子动量 $k$ 的函数的二维图中来表示[39]。类似于分子光物理学,在半导体中,与基态相比,激发态可以失真或嵌套,CB的最小值以及VB的最大值会出现与电子动量 $k$ 相同的值(直接半导体)或不同的值(间接半导体)。直接半导体的吸收和发射概率很高,例如GaN,通常应用于发光二极管(LED)(见14.7.1节)。对于间接半导体,辐射过程的概率要低得多,以便保存电子动量,这些过程必须要耦合到晶格振动(声子)或晶格缺陷中。一个典型的例子是硅,在传统的基于硅元素的太阳能光电板上,相当厚(几百微米)的膜用于吸收太阳辐射是必要的。

辐射跃迁也可以通过掺杂或缺陷中的供体-受体位点复合的电子-空穴产生,如图3.28中过程4所示。这些发射特征可以很容易地通过改变掺杂剂的浓度和氧化还原电势来调控。

99

一个众所周知的广泛应用于非均相光催化和电化学电池(见13.6节和14.6节)的金属氧化物半导体是 $TiO_2$,其中每个金属占据氧配体的八面体中心。强的Ti—O键相互作用使金属d轨道分裂成 $t_{2g}$ 和 $e_g$ 的组合。这些是分离良好的能带,基本上位于氧或钛上,尽管在钛和氧的轨道之间并非有大量电子混杂。至少对于化学计量的 $TiO_2$ 体系,氧的局部频带是满的,而钛的局部频带是空的。类推至金属配合物,光激发可以被视为一个LMCT跃迁。

直径为几纳米的半导体颗粒的还原引出量子点(QD,见专栏3.3)。

**专栏3.3:量子点**

量子点QD是半导体纳米晶体,以尺寸大小相关的光学和电子性质为特征(图3.29)。

在量子点,量子约束状态是通过减小半导体纳米晶体的尺寸至玻尔半径以下,使得激子在空间上被限定在三维空间,并且其光学性质是尺度相关的(图3.29)。玻尔半径是给定材料的特性(在CdSe中约为6 nm),也是激子波函数在晶格上延伸的量度。尺度和带隙能量成反比关系,清楚地显示在图3.29中。

100

QD在紫外-可见光区呈现出较大的摩尔吸光系数,强的发射带($\Phi_{em}$ 接近一致)有明显的窄的光谱轮廓,数十纳秒量级的寿命以及通过改造其化学成分或简单的量子点尺寸的调节,使得发射带最大能够从蓝色转变到近红外光

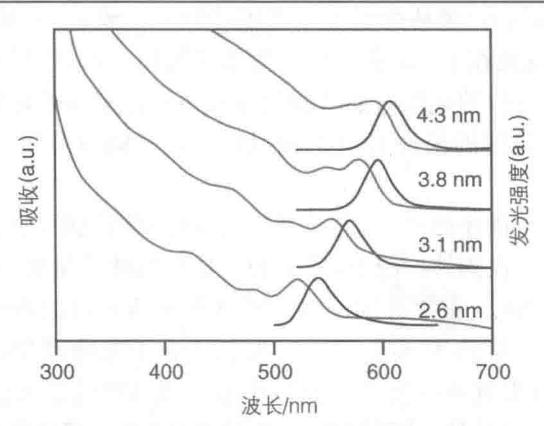



**图 3.29 CdSe 量子点的吸收光谱(左)和发射光谱(右)表现出尺寸的相关性($\lambda_{ex}$=480 nm,为清楚起见,吸收光谱是垂直偏移量)**[40]

区[41]。非常高的发光量子产率,远高于散装材料,这在很大程度上是由有限结构中电子和空穴波函数之间的强烈重叠引起的。QD 另一个非常有趣的性质是它比有机荧光素具有更高的耐光性。这一点尤其表现在Ⅰ型 QD 上,其中新增了一层具有较宽带隙的不同半导体材料(例如,QD 具有 CdSe 核心以及 ZnS 壳)。Ⅱ型 QD 是核-壳结构,其中的芯和壳材料的 CB 和 VB 带交错排列,导致芯和壳材料中的电子和空穴受到限制(反之亦然)。因此,电荷重组能够以低于两种组成材料带隙能的能量发生,并具有较长的激子寿命。Ⅱ型 QD 的一个典型的例子是(芯)壳(CdTe)CdSe 的纳米颗粒。

QD 的其他奇特的光学特性有:(i) 多态激子的产生,即对每一份光子能量高于 $E_g$ 的光的吸收会产生多个激子,这是提高太阳能电池效率的关键[42];(ii) 闪烁发光,过程尚不完全清楚,但可能是由电荷转移过程引起的[43]。闪烁发光对于成像应用是一个缺点,因为它限制了量度,但可以有益地利用,以确定单一的、孤立的 QD。这些性质,与液相技术——提供纳米晶体,由保护的配体覆盖,具有调控大小,单分散性和形状的技术——使 QD 成为一个非常有趣的发光材料。它们代表了一种在许多应用中很有前途的可替代分子染料的材料,例如应用于太阳能电池(见 14.6 节)[42,44]、照明[45]、成像[46]、传感器[47]。

## 参考文献

1. Brown, J.M. (1998) *Molecular Spectroscopy*, Oxford University Press, New York.
2. Hollas, J.M. (2004) *Modern Spectroscopy*, 4th edn, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
3. Marchetti, A.P. and Kearns, D.R. (1967) Investigation of singlet-triplet transitions by the phosphorescence excitation method. IV. The singlet-triplet absorption spectra of aromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 768–777.

4. McGlynn, S.P., Azumi, T., and Kasha, M. (1964) External heavy-atom spin-orbital coupling effect. V. Absorption studies of triplet states. *J. Chem. Phys.*, **40**, 507–515.
5. Wayne, C.E. and Wayne, R.P. (1996) *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford.
6. El-Sayed, M.A. (1963) Spin-orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2834–2838.
7. Henry, B.R. and Siebrand, W. (1973) in *Organic Molecular Photophysics* (ed. J.B. Birks), John Wiley & Sons, Inc., New York, Bristol, pp. 153–238.
8. Kasha, M. (1950) Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 14–19.
9. Calvert, J.G. and Pitts, J.N. Jr., (1966) *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
10. Jaffé, H.H. and Orchin, M. (1962) *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
11. Suppan, P. (1994) *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
12. Sajoto, T., Djurovich, P.I., Tamayo, A.B., Oxgaard, J., Goddard, W.A., and Thompson, M.E. (2009) Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated Ir(III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9813–9822.
13. Wrighton, M. and Morse, D.L. (1974) Nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthrolinerhenium(I) and related complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 998–1003.
14. Reichardt, C. (1994) Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.*, **94**, 2319–2358.
15. Koopmans, C. and Ritter, H. (2007) Color change of N-isopropylacrylamide copolymer bearing Reichardts dye as optical sensor for lower critical solution temperature and for host – guest interaction with β-cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3502–3503.
16. Morgan, M.T., Carnahan, M.A., Immoos, C.E., Ribeiro, A.A., Finkelstein, S., Lee, S.J., and Grinstaff, M.W. (2003) Dendritic molecular capsules for hydrophobic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15485–15489.
17. Tan, X., Nalbant, P., Toutchkine, A., Hu, D., Vorpagel, E.R., Hahn, K.M., and Lu, H.P. (2004) Single-molecule study of protein – protein interaction dynamics in a cell signaling system. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 737–744.

101

18. Porter, G. and Suppan, P. (1965) Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part 12. Excited states of benzophenone derivatives. *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1664–1673.
19. Juris, A., Barigelletti, F., Balzani, V., Belser, P., and von Zelewsky, A. (1987) Photophysical properties of Ru-cyano-poly(pyridine) complexes. Acidity and temperature tuning of luminescence properties. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83**, 2295–2306.
20. Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., and von Zelewsky, A. (1988) Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85–277.
21. Forster, L.S. (2002) Thermal relaxation in excited electronic states of d3 and d6 metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 59–92.
22. Schmidt, R. and Bodesheim, M. (1995) Collision-induced radiative transitions $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, and $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ of $O_2$. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15919–15924.
23. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito.
24. Herzberg, G. (1966) *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic Spectra*

*and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Company, Princeton.

25. Birks, J.B. (ed.) (1975) *Organic Molecular Photophysics*, Wiley-Interscience, Bristol.
26. Barltrop, J.A. and Coyle, J.D. (1975) *Principles of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
27. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., and Gandolfi, M.T. (2006) *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL.
28. Kearns, D.R. and Case, W.A. (1966) Investigation of singlet → triplet transitions by the phosphorescence excitation method. III. Aromatic ketones and aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5087–5097.
29. Sun, Y.P., Sears, D.F., and Saltiel, J. (1989) Resolution of benzophenone delayed fluorescence and phosphorescence spectra. Evidence of vibrationally unrelaxed prompt benzophenone fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 706–711.

102

30. Kalyanasundaram, K. (1992) *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London.
31. Nappa, M. and Valentine, J.S. (1978) The influence of axial ligands on metalloporphyrin visible absorption spectra. Complexes of tetraphenylporphinatozinc. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5075–5080.
32. Yang, S.I.K., Seth, J., Strachan, J.-P., Gentemann, S., Kim, D., Holten, D., Lindsey, J.S., and Bocian, D.F. (1999) Ground and excited state electronic properties of halogenated tetraarylporphyrins. Tuning the building blocks for porphyrin-based photonic devices. *J. Porph. Phthal.*, **3**, 117–147.
33. Harriman, A. (1980) Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 1. Zinc(II), nickel(II) and manganese(II) porphyrins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1978–1985.
34. Seybold, P.G. and Gouterman, M. (1969) Porphyrins: XIII: fluorescence spectra and quantum yields. *J. Mol. Spectr.*, **31**, 1–13.
35. Balzani, V., Ballardini, R., Gandolfi, M.T., and Moggi, L. (1971) Sensitized photolysis and luminescence of the tris(ethylenediamine)chromium(III) ion in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 339–345.
36. Ballardini, R., Varani, G., Wasgestian, H.F., Moggi, L., and Balzani, V. (1973) Role of the excited states in the photochemical and photophysical behavior of tris(ethylenediamine)chromium(III) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2947–2951.
37. Castelli, F. and Forster, L.S. (1975) Nonexponential luminescence decay in hexaureachromium(III). *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6306–6309.
38. Balzani, V. and Carassiti, V. (1970) *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London.
39. Stochel, G., Brindell, M., Macyk, W., Stasika, Z., and Szacilowski, K. (2009) *Bioinorganic Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
40. Credi, A. (2012) Quantum dot-molecule hybrids: a paradigm for light-responsive nanodevices. *New J. Chem.*, **36**, 1925–1930.
41. Smith, A.M. and Nie, S. (2010) Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Acc. Chem. Res.*, **43**, 190–200.
42. Nozik, A.J., Beard, M.C., Luther, J.M., Law, M., Ellingson, R.J., and Johnson, J.C. (2010) Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells. *Chem. Rev.*, **110**, 6873–6890.
43. Galland, C., Ghosh, Y., Steinbruck, A., Sykora, M., Hollingsworth, J.A., Klimov, V.I., and Htoon, H. (2011) Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, **479**, 203–207.
44. Kamat, P.V. (2012) Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1906–15.
45. Shirasaki, Y., Supran, G.J., Bawendi,

M.G., and Bulovic, V. (2013) Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nat. Photonics*, **7**, 13–23.

**46.** Mattoussi, H., Palui, G., and Na, H.B. (2012) Luminescent quantum dots as platforms for probing in vitro and in vivo biological processes. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **64**, 138–166.

**47.** Freeman, R. and Willner, I. (2012) Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs). *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4067–4085.

103

# 4　激发态：物理和化学性质

## 4.1　作为一种新分子的激发态

每个分子在它的基态都有特殊性质，例如内能、键长、空间立体结构、电子排布、电子亲和性、电离电势、结构重排的趋势、进行键断裂（有或没有离子形成）、自我结合或结合其他分子、与溶剂分子相互作用[1-4]。所有这些性质取决于电子结构，也就是电子在分子轨道的分布。

当一个分子吸收光进行电子跃迁时，能得到该分子的一种激发态。值得注意的是激发态区别于其相应的基态不仅仅在内能上而且在电子排布上（见 1.3 节）。因此，一种激发态被认为是一种本质上新的化学种类而非一个“热”的基态分子。

## 4.2　寿命

基态分子大多数是能制备、储存、销售、购买、运输，且需要时能使用的稳定物质。它们的反应能快能慢。当它们慢的时候，必须等待很长的周期才能收集产品。相比之下，激发态在外部扰动下（光吸收）生成，必定拥有瞬态特性。正如 3.3 节和 6.2 节中所讨论的，许多单或双分子化学和物理进程能产生激发态失活。因此，激发态能否长时间存在以显示出来且它的某些性质能否显现主要取决于多种失活途径的竞争。不存在双分子进程的情况下，激发态总体将以一阶速率常数衰退，从而定义了激发态的寿命 $\tau$［式(1.6)］。激发态的寿命可能在小于 $10^{-12}$ s（对于较高的激发态）到几十秒（对于包含重原子分子的较低自旋禁阻激发态）范围内。激发态的寿命可以通过测量一种与激发态浓度成正比关系的性质（例如放射强度）的衰退获得（见 12.3.2 节）。在各种实验条件下，可以广泛收集激发态寿命[5-7]。

104

## 4.3　能量

激发态的能量通常被作为激发态的最低振动能级和相应基态的能差。因此，有一些通过定位 0－0 跃迁可测的光谱方法。在缺乏振动结构时，这些态的能量可根据吸收谱图的长波长拖尾的位置粗略估计，低温下记录以消除“热”波段。这些除了最低自旋允许和自旋禁阻激发态以外的态能量因缺乏发射和吸收波段的重叠通常很难精确测量。幸运的是，在大多数场合，只有那些最低激发态的能量才是光化学家的兴趣所在。猝灭过程中所涉及的寿命长的激发态能通过动态测量（例如

专栏 8.2 所列举)间接估计。激发态能量值的收集是可利用的[1,2,5-8]。

与激发态内能相关的一个重要性质是它们给出电子能量到另一种类的能力，从而产生受体分子的一种激发态：

$$^{*}A+B \rightarrow A+^{*}B \tag{4.1}$$

激发态受体分子$^{*}B$接着将进行自身的化学和物理进程。这些电子能量转移进程(在第 6.5 节中详细讨论的)在自然与生活科技中非常重要。

电子激发态拥有比相应基态分子高出约 150～1 250 kJ·mol$^{-1}$ 的能量。由于这些额外的能量,激发态有望比基态更有反应性。然而,潜在的高反应性通常不能产生化学反应,因为激发态的寿命对反应的发生来说可能太短促。

基态分子"由上到下"检索可行的反应途径,然后选择最低激发能量的途径,如图 4.1(a)中的产物 $P_1$。有的反应需要更高的激发能量,例如,在图 4.1(a)中产生产物 $P_2$ 的反应仅在高温发生或永远不会发生。在它们失活期间,含大量能量的激发态能探索不接近基态的反应途径。因此,这些产物如图 4.1(a)中的 $P_2$ 在光激发后能得到。可行反应途径的数目趋向于随着激发态能量的增长而增多。这并不意味着从热活化到光化学活化,肯定有选择性的损失,即反应产物的增殖。在光化学中,一定程度的选择性通过以下事实能够被证实,即每种激发态有独特的电子结构驱使优先形成某种产物的反应发生[1,2,4]。这也是控制热反应的那些关系通常对光化学反应无效的原因。

105

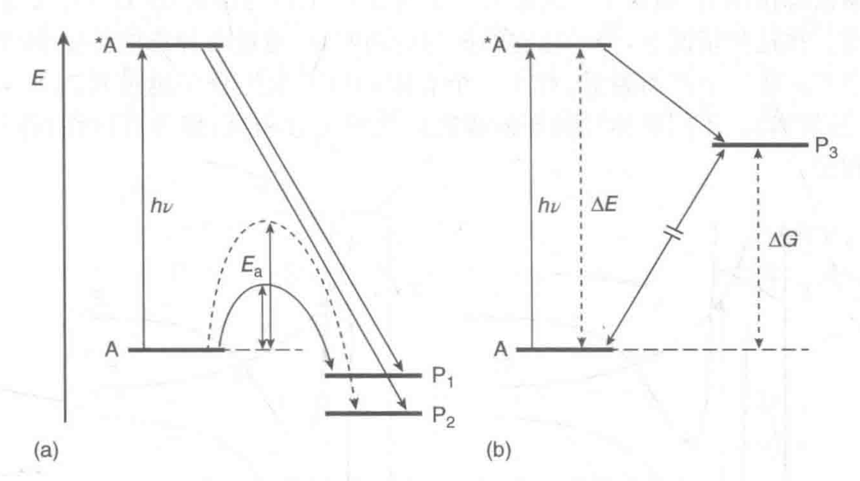



**图 4.1 阐述光激发生成热激发无法获得产物的原理图(a) 动力学原因;(b) 热力学原因**

更重要的事实是分子通过光照吸收得到的能量能用于增加反应体系中的自由能。换句话说,光激发能生成产物,如图 4.1(b)中的 $P_3$,它的构造由基态开始从热力学角度看是禁阻的。在此进程中,部分激发光能量 $\Delta E$ 转化成自由化学能 $\Delta G$(见 4.6 节)。光能转化成化学能是自然光合作用和一些人工太阳能转化过程的基

础(见 11 章)。能量高的产物如 $P_3$ 从热动力角度看是不稳定的且会反应，其中包括回到初始基态、分子释放能量的可能性。

## 4.4 几何结构

电子激发态的几何结构预期不同于基态的结构，不论何时，两种态的成键电子排布都显著不同。电子从价键或非价键轨道激发到反价键轨道可能使基态几何结构改变，引发分子进行或多或少明显的核重排，包括解离。

106

分子在基态时的几何结构特征通常被熟知，但是涉及它们激发态几何结构的信息相当少，尽管 X 光技术近来被拓展应用到一些光化学进程的研究中(见 12.6.4 节)。一些例子将在第 8 章讲述。关于激发态几何结构的信息能够通过振动结构结合富兰克-康顿原理和分子电子状态定性(有时候也定量)的分子轨道描述来推断。如果分子呈溶解状态，溶剂极性在吸收和放射波长上的影响揭示了电荷分布的变化。

这里必须强调的是，分子几何结构在电子跃迁期间不发生改变(富兰克-康顿原理)，激发态平衡的弛豫发生在刺激后，对应振动的一段时间后。

### 4.4.1 小分子

光吸收的可能结果，尤其是气态小分子，是直接光解。如图 4.2 所示，这发生在激发态排斥时(曲线 $E_1$)或激发产生束缚态($E_2$)与解离态($E_1$)交叉的振动能级时。在这种情况下，分子在它的振动运动期间，通过两种态的势能和动能相同的点 $C$。在这个点的附近，存在一个有限的概率发生分子越过到达 $E_1$，然后解离(预解离)。不同对称性的态的势能曲线可能会相交，那些对称性相同的避免了相交。

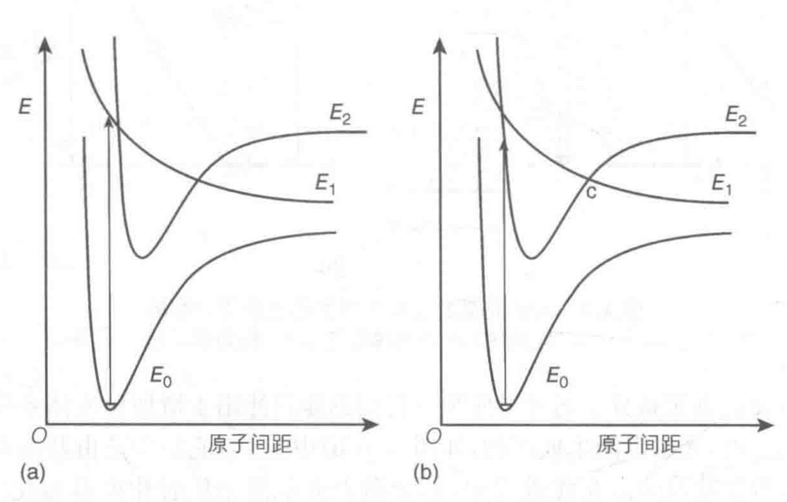



**图 4.2 表现(a) 解离和(b) 预解离的势能曲线**

光解作用也发生在激发产生束缚激发态的振动能级，比它的解离极限高（如图3.13中的例子：氧气分子的$^3\Sigma g^- \rightarrow {}^3\Sigma u^-$激发）。解离暗示着吸收光谱振动结构的缺乏。如果分子从电子激发态解离，至少有一个碎片将会以电子形式激发，正如发生在氧分子$^3\Sigma g^-$激发态的解离（图3.13）。当吸收的能量超过解离极限时，其余的将会以与它们质量成反比的形式在分离碎片间进行分配（动量守恒）。 107

详细的气态光谱研究已经获得一些有关某些小分子的几何结构[9,10]。图4.3列举了一些例子。需要注意的是几何结构的变化可能意味着偶极矩$\mu$的消失或出现。

在多原子分子中，精细的光谱特征有可能消失，这仅仅是因为分子尺寸和复杂性，电子和振动能级的密度有利于3.3.2节中所讨论的无辐射失活。另一个不同于双原子的区别是在大分子中涉及电子跃迁的轨道通常在两个或更多的能带离域，以至于几何形状变小的可能性很小。然而，这些变化能促进某些特定的反应。

在接下来的章节中，我们将提供一些经典分子在激发后进行几何形状改变的例子。

**4.4.2 乙烯**

在乙烯中，成键$\pi$电子激发到反键$\pi^*$轨道意味着有成键电子的平面结构是稳定的，而有反键电子的是不稳定的（见2.8.2节）。然而，在双键上，由$\pi^*$轨道上的电子引发的反键效应比$\pi$轨道上单电子的成键效应更强。这导致相对于p轨道没相互作用的平面结构不稳定。因此，激发态松弛到一个结构，其两个亚甲基基团通过位于垂直平面的单键所连接，如图4.4(a)所示（这是一张简化的图片基于单电子的描述，构型说明显示了其他键长和角度在某种程度上也受影响）。这意味着烯烃松弛激发态不属于松弛基态的相同点群（$D_{2h}$），但是属于点群$D_{2d}$。垂直状态不能直接通过激发到达，这是一个垂直过程（见3.1.4节）。因此，有时候被称为非垂直或者非光谱态。

以上提到的结果可以推广：许多对称的非芳香交替的分子的第一激发态被在其中心任何非重要的双键扭曲90°。因此，分子（例如二苯乙烯）的最低激发态必须有成直角的两个苯环平面。紧随乙烯激发的旋转构成重要的顺反光异构进程的基础，例如那些视觉上所涉及的（见13.2节）。 108

**4.4.3 乙炔**

乙炔的紫外吸收带在210～250 nm处，对应着单重态的$\pi \rightarrow \pi^*$跃迁。除了包含$\sigma$键电子，电子结构还涉及三个成键和一个反键$\pi$电子。两个成键$\pi$电子将分子控制在一个平面。另两个电子应该是一个位于$\pi$键轨道，另一个位于$\pi^*$反键轨道。正如前面在乙烯那节讨论的，由$\pi^*$轨道上的电子诱导的反键效应比$\pi$轨道上单电子的成键效应更强。C—C键长从基态的120 pm增长到138 pm[8]。稳定性通过拆开$\pi$和$\pi^*$电子，将它们安放在碳原子的2p轨道而实现。这时，通过重新杂化成$sp^2$变得更加稳定。因此，乙炔的先行结构被扭曲成反向的平面结构，电子对原本在一个$\pi$轨道上，如今占据碳原子的$sp^2$轨道。在归属于点群$C_{2h}$［如图4.4(b)所示］的反向平面三角形结构上能使得作用力最小。 109

基态 激发态

$H_2O$ $^1A_1$ $\mu \neq 0$ $^3\Pi_u$ $\mu = 0$

$CO_2$ 116 pm $^1\Sigma_g$ $\mu = 0$ 125 pm 122° $^1B_2$ $\mu \neq 0$

HCN 116 pm 106 pm $^1\Sigma^+$ 114 pm 141° $^1A'$

133 pm 114 pm 114° $^1A''$

130 pm 114 pm 125° $^1A''$

$NH_3$ 107.8° $^1A_1$ 120° $^1A_2''$

$CH_2O$ 122 pm $^1A_1$ $\mu = 2.3$ D 131 pm $\mu = 1.3$ D $^3A''$ (n → π*)

**图 4.3** 分子几何形状从基态到激发态的变化

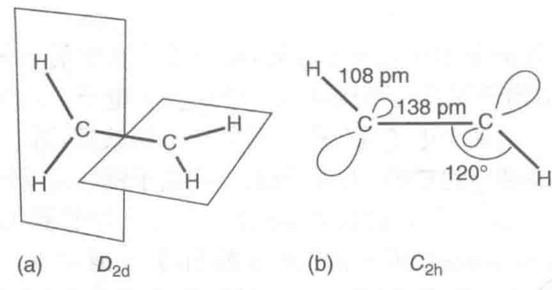



**图 4.4** (a) 乙烯在 π,π* 激发时的几何结构示意图；(b) 乙烯 $S_1$(π,π*)激发态的几何结构和键长

### 4.4.4 苯

激发态的无辐射失活可能通过形成不稳定的几何异构体来发生，某些情况下这些异构体是孤立的。它们的形成证实了激发态形变的发生。

苯在 254 nm 的液相辐照构成了$^1B_{2u}$ 激发态(图 4.5)，通过环上的碳原子扭曲移出平面，异构化成准富烯，进而生成富烯和盆苯[1,3]。后者化合物也能在激发下到达较高的激发态$^1B_{1u}$。$^3B_{1u}$ 激发态是苯环的最低三重态，能产生杜瓦苯和棱晶烷(后者的异构体只能在某些苯的衍生物中生成)。

### 4.4.5 甲醛

正如 2.8.4 节中所论述的，甲醛是 $C_{2v}$ 对称性的平面分子。n→π* 跃迁引导从$^1A_1$ 基态到单重态和三重态 $A_2$ 激发态，此时，两个电子处于成键 π 轨道，一个处于 π* 轨道(图 2.21)。π* 轨道上电子的反键性质不足以抵消双重占据 π 轨道。然而，它削弱了键能，延长了 C—O 和 C═O 的键长值。而且，π* 轨道上的电子增加了碳原子的电子密度。结果，该原子为了授予一些“s”性质给促发电子而重新杂化成 $sp^3$。这暗示了共平面性的丢失和从 $C_{2v}$ 到 $C_s$ 对称性的降低(图 4.6)。$^1A_2$ 和$^3A_2$ 结构的微小区别归结于成对和未成对 n 和 π* 电子间不同的电子相互作用。

110

111

由 π→π* 跃迁而获得的 $A_1$ 激发态在成键和反键 π 轨道各有一个电子。因此，预期获得比原始结构更扭曲的结构。此例子显示单一化合物不同的激发态可能拥有不同的几何结构。

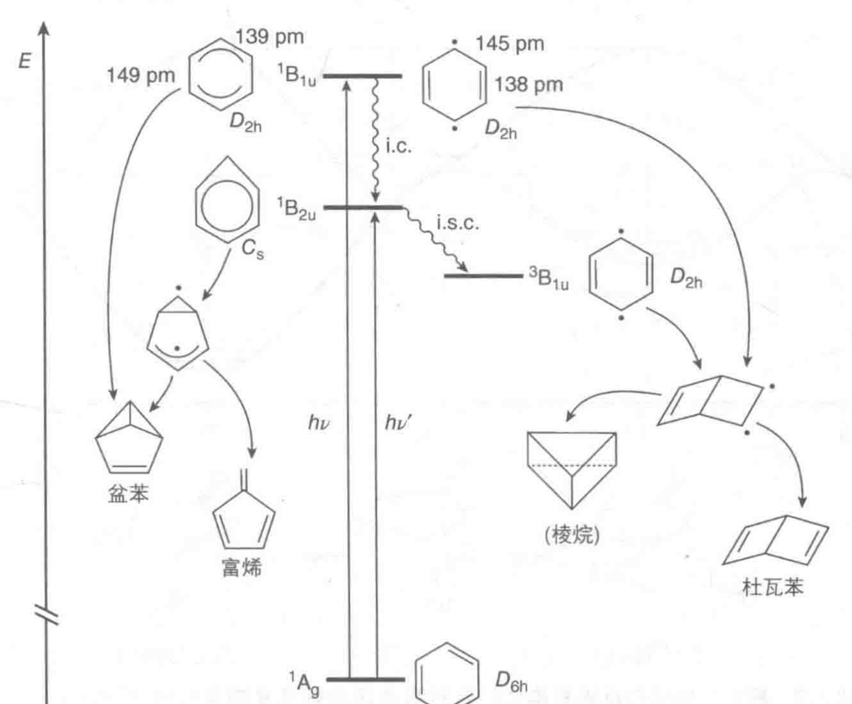



图 4.5 激发态苯失活过程中几何结构的变化(i. c 表示内部转化；i. s. c 表示系间穿越)

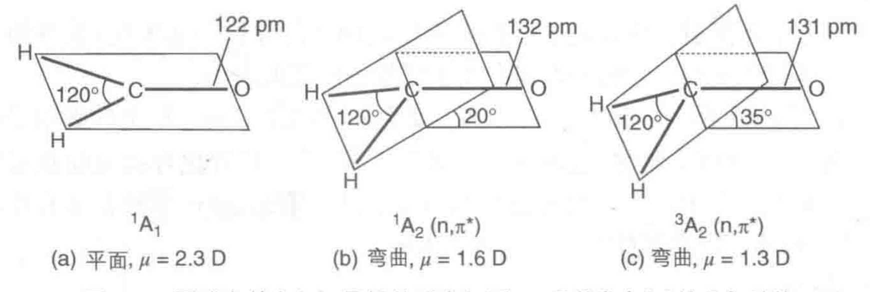



**图 4.6　甲醛在基态(a)、最低单重态(b)和三重激发态(c)的几何结构**

### 4.4.6　平面正方形金属配合物

当激发作用促使电子从成键轨道迁移到反键轨道时，金属配合物的激发态有望改变几何结构。如平面正方形 Pt(Ⅱ)配合物中的$[PtCl_4]^{2-}$和$[Pt(gly)_2]$(gly=甘氨酸)，后者化合物在水溶液中受到 254 nm 激发时会进行顺反异构。激发作用促使电子从非键 $\pi_M$ 轨道跃迁到反键 $\sigma_M^*$ 轨道。这种跃迁破坏平面结构，弛豫成四面体几何形状。对于包含四个相同配体的配合物，例如$[PtCl_4]^{2-}$，激发态的势能曲线应该是对称的且在 90°最小(四面体结构)。然而对于化合物，如存在顺反异构体的$[Pt(gly)_2]$，激发态曲线的最小值应该会稍微移动，如图 4.7 所示，也说明了顺→反异构化而不是反→顺异构化[4]。

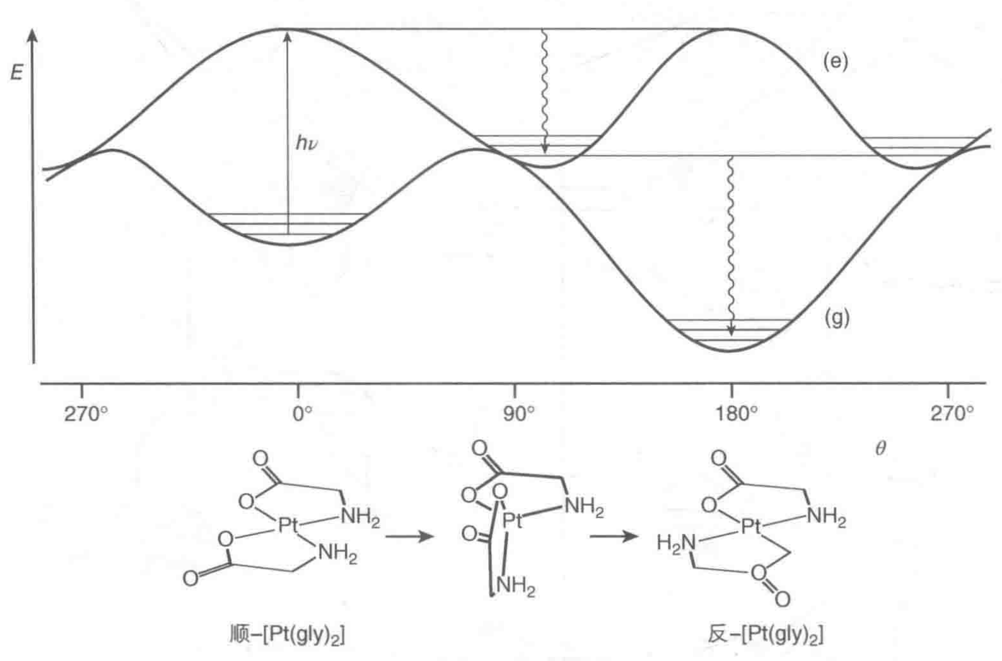



**图 4.7　根据从顺式向反式异构体转变过程中扭曲角度 $\theta$ 变化作出的$[Pt(gly)_2]$基态(g)和最低激发态(e)势能曲线原理图**

## 4.5 偶极矩

偶极矩在激发时的变化被认为可能是受到吸收和发射光谱中极性溶剂的影响，以及偏振光激发的去极化发射时外加电场的影响所导致的。

偶极矩受电子激发影响不仅仅是通过分子骨架几何构型的改变(如图 4.3 中的 $H_2O$ 或 $CO_2$)也通过电子本身的重新排布。通过指示分布，偶极矩因此显示出激发态可能的化学行为。偶极矩的增加和降低都能知晓。例如，在甲醛分子中，偶极矩从基态的 2.3D 降低到 $S_1(n, \pi^*)$激发态的 1.6D(如图 4.6 所示)，然而苯甲酮的基态和激发态的值分别是 2.9D 和 1.2D。

偶极矩的改变在从基态分子到其电荷转移激发态的过程中也确实能预期发生。为了获得电荷转移激发态，分子必须拥有两部分，即“电子给体”和“电子受体”。一个典型的实例是硝基苯 $ArNO_2$。在基态时，$\pi(Ar)$和 $\pi(NO_2)$轨道有完全不同的能量，它们基本不会相互作用，因为 $\pi(Ar)$处于更高分子占据轨道。然而，反键 $\pi^*(Ar)$和 $\pi^*(NO_2)$轨道在能量上非常接近，混合形成离域的 $\pi^*$ 最低未占据分子轨道。因此，HOMO - LOMO 激发将电荷从苯环转移到硝基官能团上。相似的情况出现在发生分子(如苯胺)的两个官能团的定域 HOMO 轨道相互作用产生离域 HOMO 轨道，然而定域的 LUMO 轨道距离很远以至于它们的相互作用能忽略，LUMO 轨道基本上是 $\pi^*(Ar)$轨道。因此，在这种情况下，苯环是受体，氨基官能团是给体。

在 4 -硝基苯胺中，在 HOMO 层面看，苯环和氨基官能团相互作用非常强，形成两个离域的轨道，忽略了硝基官能团，然而，LOMO 轨道却受了来自 $\pi^*(NO_2)$轨道的很大影响。对于激发态，给体是苯胺片段，硝基是受体。偶极矩从基态的 6D 增加到第一 $\pi,\pi^*$ 激发态的 14D，对应于 80%的电荷转移特性。在 2 -和 3 -硝基苯胺异构体中，最低 $\pi,\pi^*$ 激发态的电荷转移特性并不是很高，因为在这些异构体中转化是短轴极化而非像 4 -硝基苯胺中的长轴极化。

电子态的电荷转移特性从 0 变化到 1。100%电荷转移对应于整体电荷的全部转移，这仅存在于给体和受体轨道在空间上完全分离。然而，这种电子跃迁是禁阻的，因为轨道空间重叠为 0。然而，总电荷分离发生在一些相当特殊的情况下，虽然不是通过直接的跃迁。经典的例子是 4,4′- *N*,*N*′-二甲基苯腈(图 4.8)。在基态，分子是共平面的，以至于 $NMe_2$ 官能团和苯环的共轭值最大。通过 C—N 单键的旋转，生成具有更高能量的扭曲结构。富兰克-康顿光激发生成共平面的激发态，放射出最大波长为 350 nm 的荧光。然而，在极性溶剂中，能观察到在 450 nm 处有第二荧光激发。这些结构被解释为 C—N 单键在激发态的旋转所致，因为电荷从电子给体氨基转移到电子受体氰基。这种扭曲的分子内电荷转移(TICT)激发态当然不能通过直接光吸收实现，因为它的几何形状完全有别于基态。它是通过分子两个部分从富兰克-康顿共平面的激发态沿着激发态势能曲线(绝热异构

113

化)进行缓慢的扭曲生成的。溶剂在此过程中扮演了决定性的角色来稳定低于富兰克-康顿态的高偶极 TICT 态。在扭曲的构型中,二甲胺基团的电子给体轨道和受体苯腈基团的 π 轨道系统是正交的(零重叠),以至于实现了总电荷的分离。扭曲过程不得不克服一些障碍,包括环境的摩擦力。TICT 类型的化合物因此能被当作黏度探针(例如为了侦探聚合的过程)和温度计(见 14.3.4 节)。

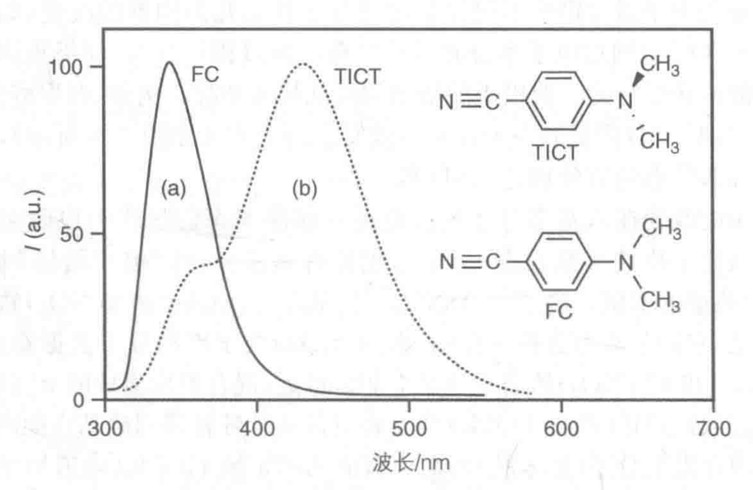



**图 4.8　4,4′-N,N′-二甲胺苯腈在环己烷(a)和二氯甲烷(b)中的发射谱图(FC 和 TICT 暗示了富兰克-康顿和扭曲的分子内电荷转移的激发态[12])**

114

## 4.6　电子转移

在激发态所包含的能量对激发态贡献或接受电子有着重要的影响。

激发的物类被作为新的化学个体对待,因此利用热力学处理它们在浓缩相时的氧化还原行为是合理的,因为在多原子分子所有自由度中,电子弛豫时间(大于 $10^{-9}$ s)通常比热平衡的时间(约 $10^{-12}$ s)长好几个数量级。

以电子形式激发的分子相比基态类是更好的电子给体和电子受体。由图 4.9 容易理解:通常,光吸收有利于电子从低轨道到更高的轨道。因此已经促发的电子更容易移除,这意味着激发态比基态拥有更小的电离势能。同时,电子的促发遗留下能接受电子的低缺位,这意味着激发态比基态拥有更大的电子亲和力。

为了包含内部结构的激发态,如 Cr(Ⅲ)配合物的 $^2E_g$ 激发态,该问题将基于热力学背景进行更普遍、更现实的讨论。

对于溶液中基态的电子转移反应,自由能改变是通过给体的氧化电势 $E^0(A^+/A)$ 和受体的还原电势 $E^0(B/B^-)$ 获得。因此反应式(4.2)的自由能变化值可通过式(4.3)算得。

$$A+B \rightarrow A^{+}+B^{-} \quad (4.2)$$

$$\Delta G^{0}=E^{0}(A^{+}/A)-E^{0}(B/B^{-}) \quad (4.3)$$



对于一个涉及受体的激发态$^{*}$A 拥有相同的受体 B 的反应。反应式(4.2)变成反应式(4.4)：

$$^{*}A+B \rightarrow A^{+}+B^{-} \quad (4.4)$$

需要考虑激发态所携带的额外的自由能。在$^{*}$A 和 A 之间的自由能差异包括焓和熵[式(4.5)]：

$$\Delta G(^{*}A/A)=\Delta H(^{*}A/A)-T\Delta S(^{*}A/A) \quad (4.5)$$

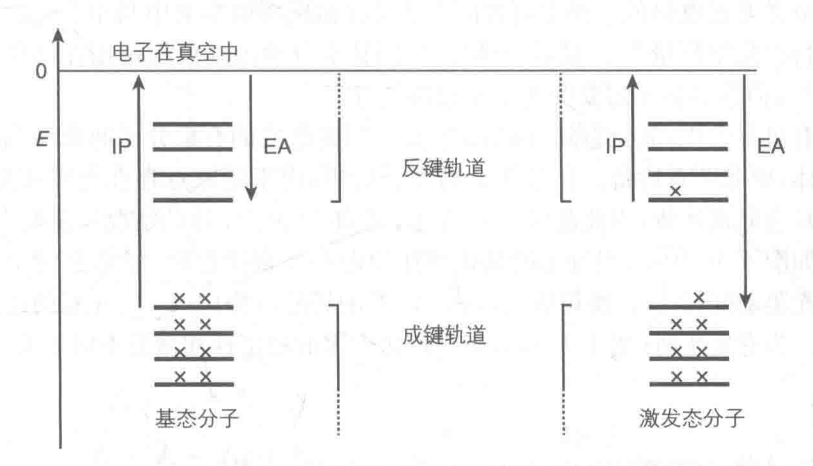



**图 4.9 分子受激发后电离电势和电子亲和力变化的轨道表现**

在 0 K 时，$\Delta H(^{*}A/A)$等于激发态和基态 0－0 振动能级差，即电子光谱能量$\Delta E_{00}(^{*}A/A)$。如果两个态的振动配分函数不是非常不同，那么以上设定在室温下大致是对的。至于熵，需要指出的是，分子基态和激发态熵的差异可归结于三个不同因素：① 偶极矩的变化和溶剂化作用的变化；② 内部自由度的变化；③ 轨道和自旋简并度的变化。最后的因素是唯一能够直接计算的，尽管在大多数情况下并非是最重要的。对于从单重态到三重态的多重性改变，这项在 298 K 时总计为 0.03 eV，这意味着如果考虑到计算中涉及的其他数值存在的实验不确定性时，它可忽略不计。溶剂化作用能量的改变可忽略不计，除非激发态有强的电子转移特性。最后，内部自由度的改变这个因素是最难估计的，因为激发态的振动配分函数通常是未知的。

我们所知的是激发态相对于基态的形状、大小和溶剂化作用的变化在吸收和放射过程中产生斯托克斯(Stokes)位移。当 Stokes 位移很小时，这些形状、大小和溶剂化作用的变化也很小，激发态和基态的熵值的差异可忽略不计。在这种情况下，激发态的氧化还原电位能通过式(4.6)和式(4.7)进行非常精确的估计。

$$E^0(A^+/{}^*A)=E^0(A^+/A)-E_{00}({}^*A/A) \tag{4.6}$$

$$E^0({}^*A/A^-)=E^0(A/A^-)-E_{00}({}^*A/A) \tag{4.7}$$

这里的 $E_{00}({}^*A/A)$是对应于激发态的0-0光谱能量的单电子势能。一般来说，因为熵修正几乎不可能估计，式(4.6)和式(4.7)通常被用来获得激发态氧化还原电势的估计值。这种简化处理随着激发态变形的加剧越来越无用处。然而，随着变形的加剧，涉及电子转移过程的激发态因其自身寿命过短而降低。

116

激发态势能可通过电子转移猝灭实验，使用一系列拥有分段电势的猝灭剂进行估测。这种方法已经被用来估测$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(bpy 为联吡啶)和其他金属配合物最低激发态的氧化和还原电势，与通过式(4.6)和式(4.7)所计算的电势值很吻合。测量激发态电势的一种更直接的方法是在被辐射的溶液中利用合适的半导体电极进行电化学测量[14]。最后一种技术，因其本身的困难仅仅被用在某些特定情况下[15,16]，但其具备不需要荧光激发态的优点。

在有机分子中，氧化态间有很大的距离，因此激发的有机分子通常充当电子给体或受体，而非两者皆备。在过渡金属配合物中，由于还原点存在金属和配体，氧化态通常会非常密集，因此激发态充当电子给体和电子受体的情况经常发生。

正如图4.10所示，当分子的氧化和还原电势非常接近时，经常会发生激发态电势的光驱动交错[18]。换句话说，$^*A/A^-$对的还原电势比$A^+/{}^*A$对的还原电势更活泼。当它发生时(图4.10)，基态对歧化作用的稳定性在激发态时消失。

117

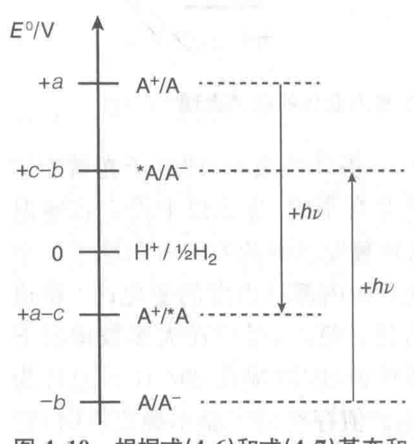



图 4.10 根据式(4.6)和式(4.7)基态和激发态还原电势差异的原理图(c是对应于激发态0-0光谱能量的单电子电势)

$$A+A \nrightarrow A^+ + A^- \tag{4.8}$$

$$^*A+{}^*A \rightarrow A^+ + A^- \tag{4.9}$$

取决于图4.10中 $a$、$b$、$c$ 的值，反应式(4.10)或式(4.11)从热力学考虑是有利的：

$$^*A+A \rightarrow A^+ + A^- \tag{4.10}$$

$$A^+ + A^- \rightarrow {}^*A+{}^*A \tag{4.11}$$

反应式(4.10)代表通过电子转移自我猝灭的反应，而反应式(4.11)是生成激发态的归中反应。反应式(4.11)被用来观察有机分子和过渡金属配合物。获得此反应的最佳方式是通过物质A的交流电解生成氧化和还原形式(电化学发光，见9.5节)。

## 4.7 质子转移

由光激发引发的电荷重排预计会影响分子的酸碱行为。例如，苯酚的 n→π*

跃迁导致氧原子的电荷降低，因此预计更容易去质子化。

为人所知已久的是某些酚类和芳香胺的荧光谱图是随 pH 改变的[2]。在基态时，根据光谱滴定法，2-萘酚的 $pK_a=9.5$。如图 4.11 所示为 2-萘酚在 pH 约为 1（曲线 a）和 pH 约为 13（曲线 b）的荧光性能，后者对应于 2-萘酚离子的发射。在 pH 约为 6 时（曲线 c），即使在这个 pH 下在检测溶液中没有明显的阴离子浓度，2-萘酚和 2-萘酚氧化物的发射也能被观测到。结果显示 2-萘酚在它的 $S_1$ 态比其基态酸性更强。相同的结构在一些其他酚类的分子中也能观察到。

118

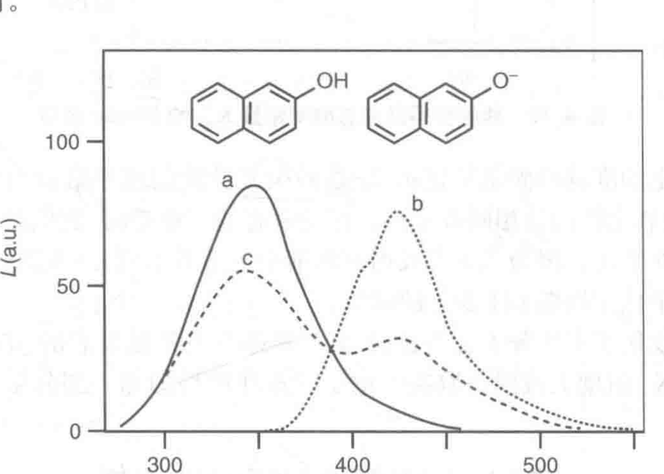



**图 4.11　2-萘酚在溶液中不同 pH 值下的荧光性能（pH=1（曲线 a），pH=13（曲线 b），pH=6（曲线 c），更多细节见文献[19]）**

由于质子化-去质子化过程在水溶液中非常迅速，能这样假设，当它在基态发生时，在激发的酚和激发的共轭碱之间的激发态寿命内会建立起酸碱平衡（绝热质子转移，方案 4.1）。

$$\begin{array}{ccc} AH+h\nu \longrightarrow {}^{*}AH & \rightleftharpoons & {}^{*}A^{-}+H^{+} \\ \downarrow & & \downarrow \\ AH+h\nu' & & A^{-}+h\nu'' \end{array}$$

**方案 4.1**

假设在基态和激发态之间的自由能可通过各自的光谱能量差粗略估计（见 4.6 节），激发态的酸度常数 $K_a^*$［式(4.12)］可通过热力学循环（Förster 循环[20]）利用激发态的酸度 $K_a$ 和酸及其共轭碱的激发态能量来获得（图 4.12）。

$$E_{00}(\mathrm{AH})-E_{00}(\mathrm{A}^-)=\Delta G(\mathrm{S}_0)-\Delta G(\mathrm{S}_1)=-kT\ln\left(\frac{K_a}{K_a^*}\right) \tag{4.12}$$

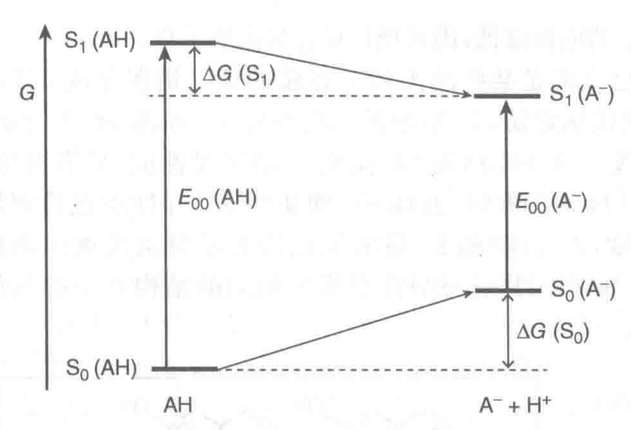



**图 4.12 能够获得激发态酸度常数 $K_a^*$ 的 Förster 循环**

荧光滴定的准确检测结果显示 2 -萘酚荧光性能的速率常数与绝热质子化产生的 2 -萘酚氧化物的是相同数量级。在激发态的三重态时，它们的长寿命确保了在激发态存在平衡。因为三重态发射在溶液中通常看不到，三重态-三重态吸收被用来监测质子化作用随 pH 变化的函数。

119

表 4.1 收集了一些分子在基态、最低三重态和三重激发态的 $pK_a$ 值。从基态到激发态，$pK_a$ 值增大或减小取决于电子跃迁在酸性的那一部分是增加还是降低正电荷。

**表 4.1 基态和激发态去质子作用的 $pK_a$ 值**

| 分　子 | $pK_a(S_0)$ | $pK_a(S_1)$ | $pK_a(T_1)$ |
|---|---|---|---|
| 苯酚 | 10 | 4 | 8.1 |
| 2 -萘酚 | 9.5 | 3.1 | 8.1 |
| 2 -萘铵盐 | 4.1 | −2 | 3.3 |
| 1 -萘甲酸 | 3.7 | 10～12 | 3.8 |
| 吖啶盐 | 5.5 | 10.6 | 5.6 |
| 萘 | −4 | 11.7 | −2.5 |
| 芴 | 20.5 | −8.9 | 5.0 |
| 顺-$[Ru(bpy)_2(CNH)]^{2+}$ | 0.12 | — | −0.57 |

总的来说，对于酚类和芳香胺的盐类，最低单重态的酸性比基态高 $10^5$～$10^6$。然而，激发三重态的 $pK_a$ 值与那些基态相当。这一结果能通过共价键理论解释，结构上两个电子从氧原子转移到环上[图 4.13(a)]利于共振混合组成 $S_1$，而非 $T_1$，由于自旋关联趋向于使电子保持平行分离。换句话说，$S_1$ 充当两性离子，$T_1$ 更像双自由基[图 4.13(b)]。在激发态酚类的酸性快速变强，这可用来通过纳秒脉冲

光源降低水溶液的 pH 值。

相比芳香羧酸的基态,$S_1$ 的酸性降低可解释为:电子从苯环到羧基的转移对应着 $S_1$ 共振结构的增加[图 4.13(c)]。正如共振结构所暗示的,分子一部分酸性的降低基本上意味着另一部分碱性的增加。 120

对于顺-$[Ru(bpy)_2(CNH)_2]^{2+}$ 配合物,酸性的降低是由于 $T_1$ 激发态 Ru→bpy 的电荷转移特性,降低了 Ru 上的电子密度,CN 片断也受其影响。Ru(Ⅱ)多吡啶类的配合物随 pH 变化的发射光谱可用来直接测量溶液的 pH 值,这已经有讨论[22]。

在芳香烃的情况下,Fröster 循环能预测 $pK_a$ 的巨大变化,然而不能被验证,因为碳原子上质子化/去质子化的动力学相对于激发态的寿命来说太慢。

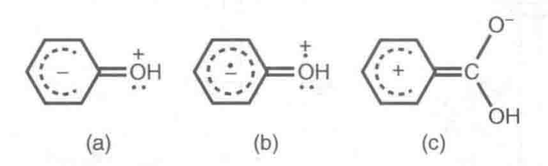



**图 4.13 共价键结构(a)和(b)在描述酚类 $S_1$ 和 $T_1$ 激发态时占据分量不同;结构(c)是一种利于芳香羧酸 $S_1$ 激发态的共价结构**

## 4.8 激基缔合物和激基复合物

激发分子因其特殊的电子重排,能与其他种类相联系,即使基态分子展现不出该特性。一个特殊例子就是激发态分子能与相同化学性质的基态相联系,形成一种激发的种类*[A—A],被称为激基缔合物(来源于激发的二聚物):

$$A+A \leftarrow [A—A] \tag{4.13}$$

$$^*A+A \rightarrow {}^*[A—A] \text{ 激基缔合物} \tag{4.14}$$

与不同类型的分子相联系产生了激基复合物(来源于激发的配合物):

$$A+B \leftarrow [A—B] \tag{4.15}$$

$$^*A+B \rightarrow {}^*[A—B] \text{ 激基复合物} \tag{4.16}$$

激基缔合物与激基复合物仅存在于激发态中,因为在基态时势能曲线是分离的,如图 4.14(a)中有关激基缔合物的图像所示。因此,它们有别于激发的二聚物和激发的配合物,属于在基态形成的稳定物质的激发态。激基缔合物或激基复合物的发射有别于激发的二聚体或配合物,因为后者的发射在激发后能直接观察到,而前者表现出有一段上升时间,这是由于激基缔合物或激基复合物是通过扩散形成的。与单独的激发片段相比,激基缔合物和激基复合物的发射在更低能量时发

生[如图 4.14(a)所示]。而且，激基复合物或激基缔合物的特点是缺乏振动结构(如图 4.15 所示)；某种程度上，从光谱学角度来看从基态分子到分离激发态的吸收也是类似的(图 4.2)。

激基缔合物通常在芳香分子的激发态与相同类型的基态分子通过 π－π 相互作用后得到，导致了相邻分子间激发能量的离域[如图 4.14(b)所示]。激基复合

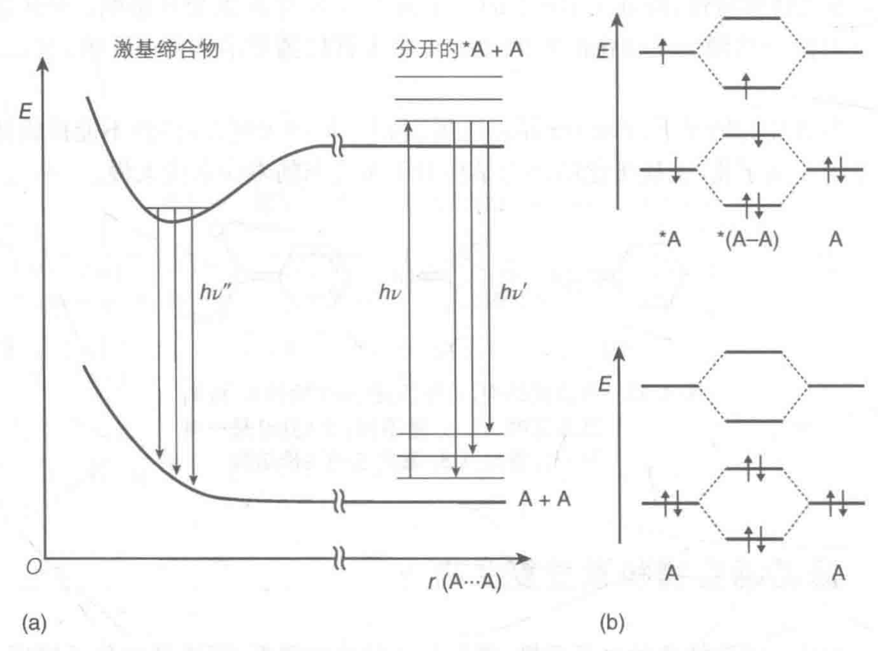



**图 4.14　(a) 激基缔合物形成的势能曲线原理图；(b) 轨道图显示出两种基态分子的相互作用是排斥的，激发和基态分子致使键的生成**

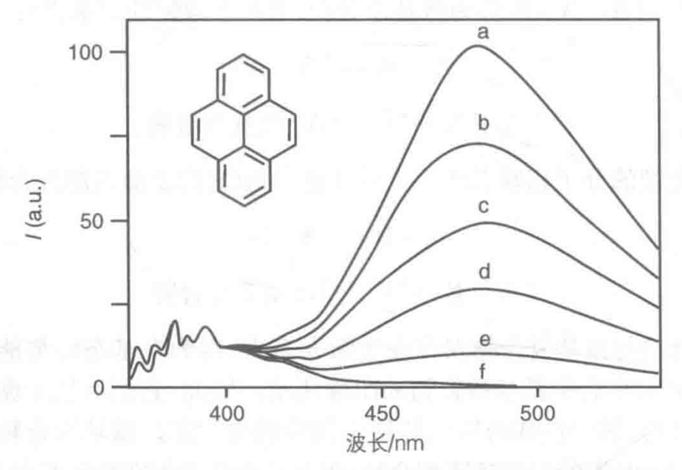



**图 4.15　在脱气环己烷中不同浓度下芘的单体和激基缔合物发射(范围为 $10^{-2}$～$10^{-4}$ mol/L，对应 a～f)，强度以 380 nm 下单体发射为标准**[23]

物发射的第一个被报道的例子是在脱气液体中的芘溶液[24]，其中证实有相当低浓度（$10^{-3}$ mol/L）的激基复合物生成，这是由于芘的激发态有异常长的荧光寿命（650 ns）。

激基复合物可在电子给体（受体）的激发态与电子受体（给体）的基态相互作用时获得。激基复合物的稳定性类似于激基缔合物来源于激发能量的离域［如图4.14(b)所示］，伴随有一些电子转移特性。激基复合物通常是由拥有氨基（电子给体）的芳香分子（电子受体）形成的。

在包含许多组分的超分子体系中，例如树枝状大分子，激基复合物与激基缔合物的形成都会发生。在这种情况下，同一体系下，多达三种荧光可能被观察到，即"单体"发射、激基复合物发射和激基缔合物发射[25]（见5.5节）。

## 参考文献


1. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
2. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito.
3. Suppan, P. (1994) *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
4. Balzani, V. and Carassiti, V. (1970) *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London.
5. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., and Gandolfi, M.T. (2006) *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL.
6. Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., and von Zelewsky, A. (1988) Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev*, **84**, 85–277.
7. Kalyanasundaram, K. (1992) *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London.
8. Barltrop, J.A. and Coyle, J.D. (1975) *Principles of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
9. Herzberg, G. (1966) *Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Company, Princeton, NJ.
10. Herzberg, G. (1950) *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Company, Princeton, NJ.
11. Simons, J.P. (1971) *Photochemistry and Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London.
12. Grabowski, Z.R. and Dobkowski, J. (1983) Twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited states: energy and molecular structure. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 245–252.
13. Ballardini, R., Varani, G., Scandola, F., and Balzani, V. (1976) Bimolecular electron transfer processes of electronically excited tris(2,2′-bipyridine)chromium(III). *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7432–7433.
14. Memming, R. (1972) Photochemical and electrochemical processes of excited dyes at semiconductor and metal electrodes. *Photochem. Photobiol.*, **16**, 325–333.
15. Jones, W.E. and Fox, M.A. (1994) Determination of excited-state redox potentials by phase-modulated voltammetry. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5095–5099.
16. Oda, N., Tsuji, K., and Ichimura, A. (2001) Voltammetric measurements of

redox potentials of photo-excited species. *Anal. Sci.*, **17**, 375–378.

17. Kavarnos, G.J. (1993) *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
18. Balzani, V., Bolletta, F., Gandolfi, M.T., and Maestri, M. (1978) Bimolecular electron transfer reactions of excited states of transition metal complexes. *Top. Curr. Chem.*, **75**, 1–64.
19. Trieff, N.M. and Sundheim, B.R. (1965) The effect of solvent on the acid-base kinetics of the excited state of β-naphthol. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2044–2059.
20. Förster, T. (1950) Die pH-Abhaengigkeit der Fluoreszenz von Naphthalinderivaten. *Z. Elektrochem.*, **54**, 42.
21. Peterson, S.H. and Demas, J.N. (1976) Excited state acid-base reactions of transition metal complexes: dicyanobis(2,2′-bipyridine) ruthenium(III) in aqueous acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7880–7881.
22. Tormo, L., Bustamante, N., Colmenarejo, G., and Orellana, G. (2010) Can luminescent Ru(II) polypyridyl dyes measure pH directly? *Anal. Chem.*, **82**, 5195–5204.
23. Parker, C.A. and Hatchard, C.G. (1963) Delayed fluorescence of pyrene in ethanol. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 284–295.
24. Förster, T. and Kasper, K. (1956) Concentration reversal of the fluorescence of pyrene. *Z. Elektrochem.*, **59**, 976–980.
25. Ceroni, P., Bergamini, G., Marchioni, F., and Balzani, V. (2005) Luminescence as a tool to investigate dendrimer properties. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 453–473.

# 5 从分子体系到超分子体系

125

## 5.1 超分子(多组分)体系和大分子

经典的超分子化学的定义是由 Lehn 给出的[1]，定义为“分子之外的化学，是由两类或两类以上的化学物质通过分子间作用力缔合在一起而形成的具有更高复杂性的有组织实体”。

图 5.1 中的化合物 **1** 即为超分子体系的一个实例，该化合物由一个二价锌卟啉和一个三价铁卟啉通过氢键连接而成。然而，近年来超分子化学已开始延伸到以共价键连接的多组分体系这一领域，正如图 5.1 中所展现的化合物 **2** 和 **3**，它们

**图 5.1　由二价锌卟啉和三价铁卟啉通过氢键(1)、部分不饱和键(2)、和一个饱和键(3)连接而成的三种化合物**

126

都有着与化合物 **1** 同样的二价锌卟啉和三价铁卟啉单元，但是各单元之间是通过一个部分不饱和键(**2**)和一个饱和键(**3**)相连的[2]。

超分子体系不应与大分子混为一谈，但是这两种类型的化学实体之间的区分却并不直观。对于一个超分子体系，其每种组分的基本性质可以通过其孤立组分或是合理模型分子的研究来获得。例如，图 5.1 中化合物 **1～3** 的吸收光谱本质上是二价锌卟啉和三价铁卟啉这两个孤立单元光谱的叠加；在氧化和还原性质方面，每个体系基本上展现了其组分的氧化和还原波。因此，化合物 **1～3** 可恰如其分地被定义为超分子体系。

而在另一种极端情况下，图 5.2 所给出的是大分子体系，因为该体系一旦分裂便会完全失去其化学特性。有一些化合物，如图 5.3 所展现的化合物，第一眼看上去会被分类为超分子体系，因为其单个分子片段或它们的模型常被视作超分子。然而接下来我们可以发现，这类化合物需要更详细的讨论。应该注意的是，非严格意义上来说，经典的金属配合物可被认为是超分子，因为它们由金属离子和一定程度上可独立存在的配体(其命名源于该配合物的性质)构成。然而，配合物二级单元的相互干扰(例如配位场和金属-配体反馈键)一定程度上足以改变孤立组分的大多数性质(即吸收光谱和氧化还原电位)。在稀土配合物中(见专栏 2.2)，由于金属离子的特定电子结构不允许任何实质性的金属-配体轨道的相互作用，因此它们可被明确称为超分子。

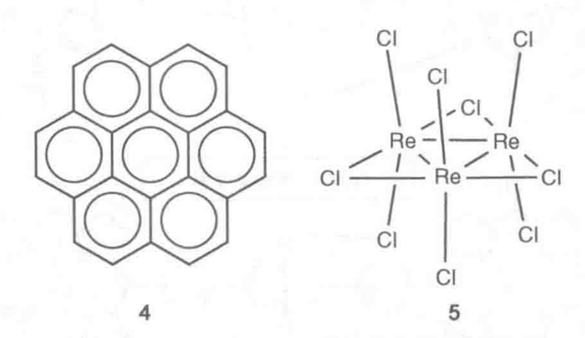



**图 5.2 大分子实例：六苯并苯(4)和铼簇(5)**

**图 5.3 含有不同桥联配体的双核钌配合物，体现了超分子和大分子之间的边界体系**

## 5.2 混合价态化合物中的电子相互作用

电子相互作用在决定多组分体系的性质上起着根本性的作用。

有一类化合物,因和其组分之间电子相互作用程度相关的讨论而得到了非常详尽的发展,即混合价态多核过渡金属配合物[3,4]。考虑图 5.3 中的双核配合物[5],其中 L 代表不同的中性对称配体。在一个局域化价态的描述中,对于金属中心的整体氧化态,总体的电荷数与 Ru(Ⅱ)—Ru(Ⅲ)配合物相符。在另一方面,在一个完全去局域化的描述中,总体的电荷数则与 Ru(Ⅱ$^1/_2$)—Ru(Ⅱ$^1/_2$)配合物相符。决定配合物本质是局域化还是去局域化的因素在图 5.4 的帮助下可以很容易理解。

下面考虑两种价态——局域化的“电子异构体”Ru(Ⅱ)—Ru(Ⅲ) 和 Ru(Ⅲ)—Ru(Ⅱ)。每种异构体因为内部(Ru—$NH_3$ 在两个中心的距离)和外部(例如溶剂分子围绕这两个中心的方向)核自由度的不同而对应着特定的平衡几何构型。图 5.4(a)采用两种电子异构体的抛物线势能曲线和一个涉及内外核位移的广义核坐标来描述这种构型的差异。图 5.4 表明在每个电子异构体的平衡几何构型上,另一个异构体都可被看作是一个电子激发态。在平衡几何构型中,这两种状态间的能量间隔通常被称作重组能量,记作 $\lambda$[该参数与内禀势能 $\Delta G^{\neq}$ 相关,当为自交换过程($\Delta G^0=0$)时,则记为 $\Delta G^{\neq}(0)$,见 6.4 节]。在图交点处,两种电子异构体有着相同的能量和几何结构。对于原子核构型,在两个中心之间的电子交换并没有富兰克-康顿限制。在这个模型中交点的能量即为重组能量的四分之一,即 $\Delta G^{\neq}(0)=\lambda/4$。

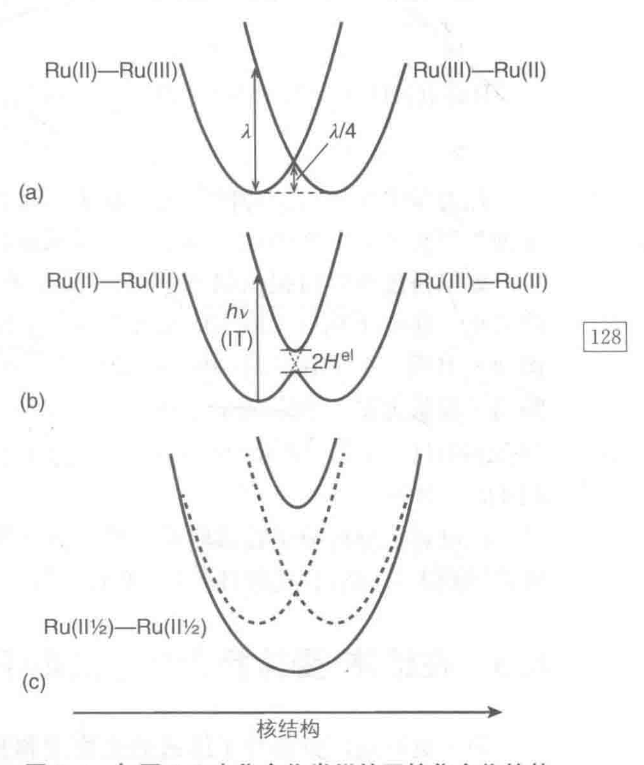



**图 5.4 与图 5.3 中化合物类似的双核化合物的势能曲线,分别具有(a) 可忽略不计,(b) 弱,(c) 强的电子耦合(在(b)和(c)中,虚线代表零阶态[5])**

128

如果由于某种原因(比如中心距很长或者 L 的绝缘特性),在 Ru(Ⅱ)和 Ru(Ⅲ)中间存在电子间相互作用,那么 $H^{el}$ 可忽略不计,沿着核坐标来看,图 5.4(a)中的曲线便可充分代表系统所处的任意几何构型。即使该系统需要足够的活化能

来达到相交区域，电子交换的可能性仍可忽略。因此这个系统便可用于表征特性，即一个独立的$[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$和$[Ru(NH_3)_5L]^{3+}$单元性质的完美叠加。图 5.3 的配合物 **6** 便可作为该类型的一个实例。由于这种桥接配位体的存在，双核配合物便可定义为超分子体系。

然而在大多数情况下，一些电子间相互作用容易发生在 Ru(Ⅱ)和 Ru(Ⅲ)中心处，这既可作为直接轨道重叠的结果，也可能是某些通桥机理的作用(见 6.6 [129] 节)。在这种情况下，图 5.4(a)中的曲线仅有零阶表示。电子间相互作用在平衡几何构型附近对零阶曲线几乎没有影响，同时电子异构体间的能量差异也比 $H^{el}$ 大得多，但是这种相互作用在交点附近[如图 5.4(b)所示]可以导致零阶状态(避免交叉)的重叠。这种类型的化合物本质上会表现出单独的$[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$和$[Ru(NH_3)_5L]^{3+}$的特性，并且因此可被视为超分子体系。不过，由 Ru(Ⅱ)—Ru(Ⅲ)相互作用所表现出的新特性也可以被观察到，例如，当 $h\nu=\lambda$ 时的一种光学跃迁转移(IT)[见式(5.1)]或者一个热力学激发的交换两个电子异构体的电子转移过程[见式(5.2)]：

$$[Ru^{II}(NH_3)_5—L—Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+}+h\nu \rightarrow [Ru^{III}(NH_3)_5—L—Ru^{II}(NH_3)_5]^{5+} \tag{5.1}$$

$$[Ru^{I}I(NH_3)_5—L—Ru^{III}(NH_3)_5]^{5+} \rightarrow [Ru^{III}(NH_3)_5—L—Ru^{II}(NH_3)_5]^{5+} \tag{5.2}$$

热力学电子转移的势能相比于基于零级曲线($\lambda/4$)的计算结果小到可以忽略。这种类型在图 5.3 中的化合物 **7** 上可以观察到。

如果桥连配体可提供强电子耦合，那么在平衡构型的附近便可以大幅扰动零阶水平。在电子耦合无限大的情况下，即当 $\hat{H}_{el} \cong \lambda$ 时，准确的一阶曲线会在中间构型上出现一个单独的最小值[如图 5.4(c)所示]。在这种情况下，双核配合物更倾向于被认为是一个完全非定域的 Ru(Ⅱ$^1/_2$)—Ru(Ⅱ$^1/_2$)大分子，并且具有几乎与$[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$和$[Ru(NH_3)_5L]^{3+}$化合物不相关的特性。图 5.3 中的化合物 **8** 即是个例子。

在没有组分内分子转移驱动力的对称氧化还原体系中所阐述的参数可以很容易扩展到不对称氧化还原体系中(见 6.4 节)。

## 5.3 在给体-受体复合物中的电子相互作用

为了更好地理解超分子体系的光物理和光化学特性，让我们来考虑图 5.5 中所展现的两个分子，即电子受体——双吡啶衍生物(**A**)和电子给体二萘并-38-冠-10(**D**)，二者构成了拟轮烷 **A·D**[6]。如图 5.5 所示，**A·D** 的吸收光谱显示出了两种化合物在紫外区域的所有频带，说明处于基态的电子相互作用力很小。因此，

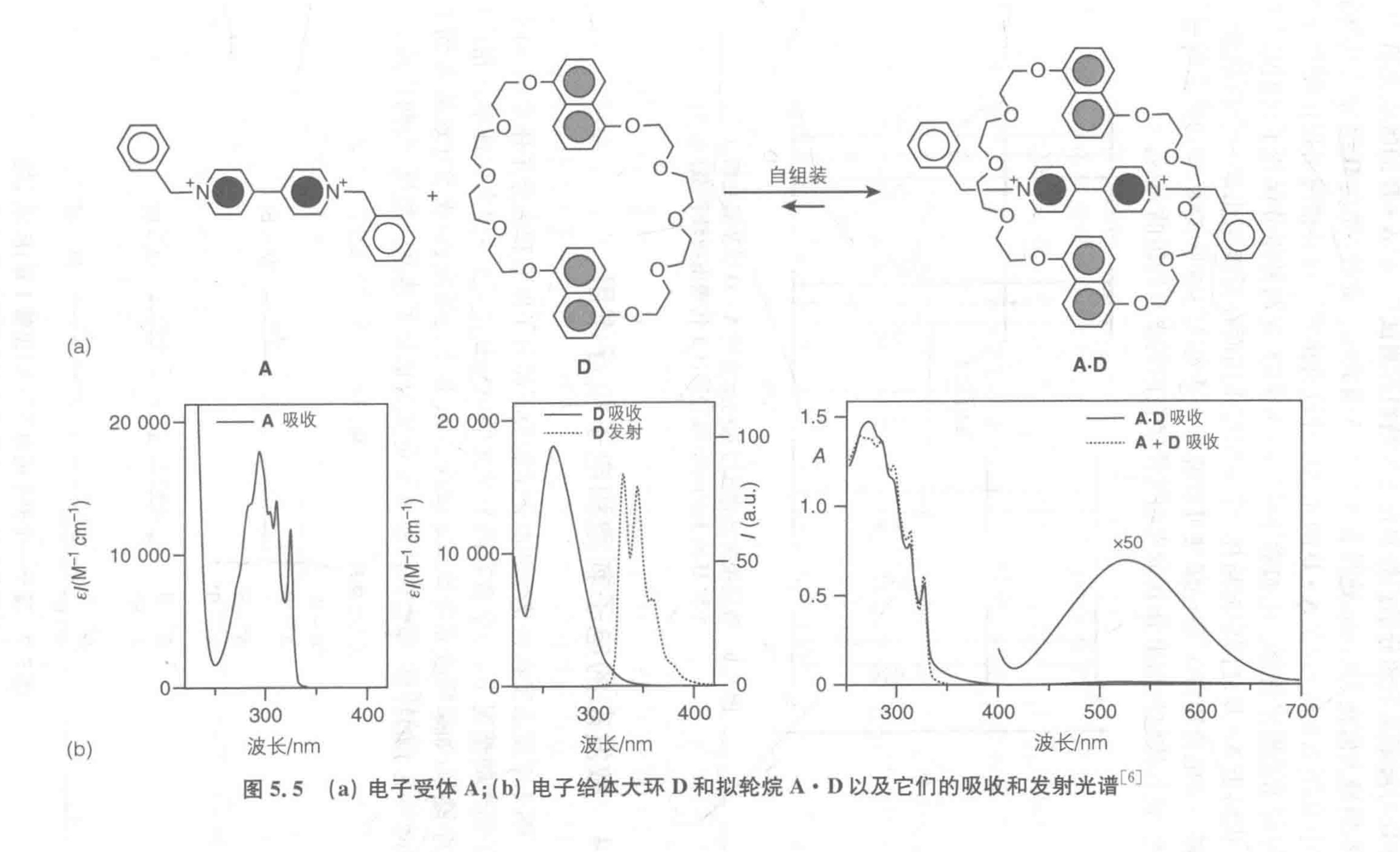



**图 5.5 (a) 电子受体 A;(b) 电子给体大环 D 和拟轮烷 A·D 以及它们的吸收和发射光谱**[6]

A・D 可被定义为超分子。然而在更加精细的测试后，在 A・D 的吸收光谱中可以观察到最大值在 520 nm 处时有一个非常弱的峰。此外，孤立 D 组分所具有的强发射(如图 5.5 所示)在 A・D 的光谱中并没有出现。这种情况可以由图 5.6 的能级原理示意图来解释。正如紫外吸收所体现的，这两种组分保持了它们原本的能级，也由于 A・D 之间弱的给体-受体相互作用而在低能级出现一个新的激发态。这样一个电荷转移(CT)能级便可以解释可见光区的弱吸收峰，作为体系的最低激发态，也导致包括与组分 D 荧光相关能级在内的更高能级的失活。

131

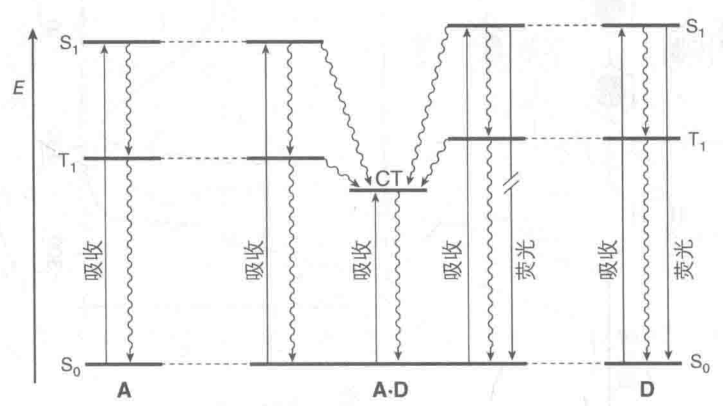



**图 5.6 表明相关光物理过程的拟轮烷 A・D 以及孤立组分 A 和 D 的 Jablonski 能级图(CT 代表电荷转移态)**

## 5.4 激发态的电子刺激和电子相互作用

图 5.7 展示了在光化学和电化学刺激下超分子体系和大分子体系的不同。在光子刺激的情况下，一个含有两个单元的 A～B 体系(～代表保证单元相连接的“化学键”)，如果吸收光会导致定域在 A 或 B 上的激发态，或者导致从 A 到 B(反之亦然)电子的转移，那么该体系可被定义为超分子体系。相反，当两种激发态多

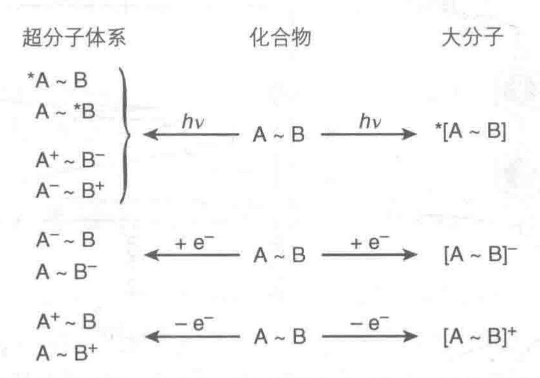



**图 5.7 基于一个光子或电子输入(见第 1 章)所导致的超分子体系与大分子体系间差异的示意图**[7]

数离域在整个体系中时，该体系则被视为大分子。类似的，超分子体系的氧化和还原过程在大体上也可以被描述为具体单元的氧化或还原，而大分子的氧化和还原则会导致空穴或电子离域于整个体系之中。

需要指出的是，在超分子体系中，当两个组分连接在一起时通常会存在电子间相互作用。正如上文提到的，这种相互作用可能不会对基态组分的性质有着大幅度的影响，但是可以通过光刺激产生影响。正如 5.2 节所说，双核钌 **7** 在跃迁转移带的光刺激意味着从 Ru(Ⅱ)到 Ru(Ⅲ)的一个电子的转移，而拟轮烷 **A·D** 中低能电荷转移能级的出现则猝灭了组分 **D** 的荧光(如图 5.5 所示)。 132

对于图 5.1 中所展现的化合物，尽管孤立的二价锌卟啉能够由其激发态 $S_1$ 态发出荧光(见 3.7.4 节)，但是在超分子体系 **1～3** 中由于存在非常快的(皮秒级别)向三价铁卟啉单元的电子转移，二价锌卟啉的荧光被猝灭。由此可以证实激发态中相互作用的存在。

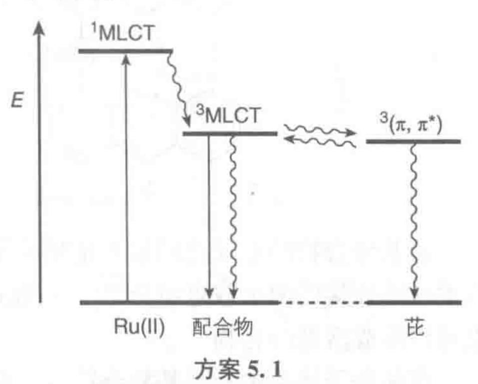
超分子体系中光引发的能量和电子转移过程的理论研究将在第 6 章中介绍，该过程对应的几个例子以及相关分子水平器件和机器的设计包括能量转换则将在第 10 章和第 11 章中介绍。

专栏 5.1 描述了一种超分子体系中特殊的可逆能量转移导致激发态寿命延长的实例。

**专栏 5.1：能量库**

正如第 3 章所讨论的，发光团的关键参数包括：① 吸收和发射光谱，② 发射量子产率($\Phi_{em}$)，③ 发射激发态寿命 $\tau$。通过向发色团接上取代基从而改变基态和激发态的几何和电子排布，则在一定程度上可以设计这些性质。在超分子体系中，一个发色团可以与其他部分相连，因而分子间的猝灭或是敏化作用可以发生(见 6.3 节)，在这两种情况中，$\Phi_{em}$ 和 $\tau$ 均不会增加。延长激发态寿命是一项很复杂的工作，但是非常重要，如利用反应中激发态过剩的能量或是使时间门检测(见 12.3.2.2 节)的敏化过程能够消除背景发射。在超分子体系中，延长激发态寿命可以通过能量库效应来完成。 133

第一个能量库效应是在 1992 年被报道的[8]：一个二价钌多吡啶配合物的发光 $^3$MLCT(金属到配体的电荷转移)通过连接芳香族发色团如芘得到了延长，因为它们的最低的、寿命长的 $T_1$ 态具有比发光基于金属的 $^3$MLCT 更低的能量。这种效应的关键在于相关三重态之间的热力学平衡，如方案 5.1 所示。通过激发二价



**方案 5.1**

钌配合物，聚集了高效系间穿越的$^3$MLCT 向更低的芘的$^3(\pi, \pi^*)$态发生能量转移，并伴随着从$^3(\pi, \pi^*)$态向$^3$MLCT 的能量转移。而寿命的延长则基于寿命长的芘三重态能级的激发态能量的暂时储存。最后，二价钌配合物的三重态激发态则经历了延迟的失活。因此，这个过程的最终的效果则是二价钌配合物和原本的化合物具有相同的发射量子产率，但具有更长的寿命。

该过程的效率则取决于不同的因素，包括：① 两种平衡激发态的能量差异，② 温度，③ 相关激发态的寿命。事实上，从$^3(\pi, \pi^*)$态返回到$^3$MLCT 的能量转移热速率需要比更低三重态激发态的固有失活速率快。该过程受温度影响，并且在 77 K 受阻。

一个延长已知发色团激发态寿命的有效策略是引入几个库单元，而不仅仅是一个单元，因此可以利用统计学效应来提高能量转移过程的效率[9]。

134

典型的实例来源于修饰有芳香族分子并具有高效发射激发态的金属配合物，其三重态激发态实际上是具有长寿命的$(\pi, \pi^*)$。对二价钌多吡啶配合物的研究最为广泛，其他的一些衍生物也有报道，如一价铜配合物[10]。

这一主题已经吸引了从分子机器[13]到能量上转换[14]这一系列领域研究者的兴趣[11,12]。

## 5.5 超分子体系中激基缔合物和激基复合物的形成

在大多数情况下，超分子体系中激发态和基态组分间的相互作用是很弱的。一旦出现强的相互作用，激基缔合物和激基复合物就会出现(见 4.8 节)。在合理设计的超分子体系中，结构的预组装可以促进激基缔合物和激基复合物的形成。激基缔合物和激基复合物的形成是一种通常可以由光谱测量来检测的可逆过程。

$(CH_2)_2$ $(CH_2)_2$

**9** **10**

激基缔合物的形成已经被大量超分子体系所报道[5]，如化合物 **9** 和 **10**，均包含有柔性链连接的两个双蒽组分[15]。而通过将化合物 **11** 封闭在 γ-环糊精的空腔中也可以形成激基缔合物[16]。

在超分子体系中的激基复合物也非常普遍。一个典型的例子则是化合物 **12**，

11 12

135

其能够产生一个非线性的三重态激基复合物，两个第三位的脂肪胺与蒽之间对称地产生相互作用[17]。激基复合物的发光在研究聚合物和其模板化合物中有着十分重要的作用。

激基缔合物和激基复合物也可以通过外界输入引发超分子体系内构象变化而形成。如图5.8所示的化合物**13**，两个芘单元的距离很近，在光刺激下有助于激基

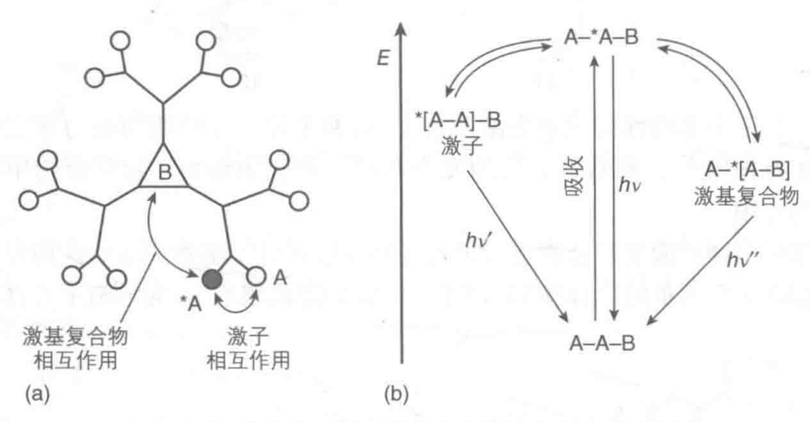
13

$+Zn^{2+}$

$[\mathbf{13}\cdot Zn]^{2+}$

**图5.8** 通过二价锌离子螯合作用引发的构象改变来控制激基缔合物的形成[18]

缔合物的发射。然而往该体系引入 $Zn^{2+}$ 粒子后，两个联吡啶受体之间的螯合作用导致联吡啶取代基由轴向到顶点的改变，这反过来导致了中间蒽烷体系的三环翻转[18]。随后发生的芘取代基由顶点到轴向的改变也导致了从激基缔合物向单体发射的转变。




136

**图 5.9 三种可能出现的发射的能级示意图，这三种发射在超分子体系中可同时形成激基缔合物和激基复合物**[19]

在更复杂的如树枝状大分子体系中(图 5.9)，可能会出现一个激发单元距同样类型的基态单元和一个不同类型的基态单元都很近的情况。因此，激基缔合物和激基复合物都有可能形成，从而引发三种不同的发射：单体、激基缔合物、激基复合物(图 5.9)。这三种激发态的相对数量可以通过改变溶剂或是加入客体来调整[19]。

光与树枝状大分子间的相互作用(参见 10.4.4 节、11.3.1 节和 16.7 节)是一个宽泛并且有趣的领域，我们可以很容易地找到一些例子来表征大多数光化学课程中讨论到的经典过程。

## 参考文献

1. Lehn, J.M. (1995) *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
2. De Rege, J.F., Williams, S.A., and Therien, M.J. (1995) Direct evaluation of electronic coupling mediated by hydrogen bonds: implications for biological electron transfer. *Science*, **269**, 1409–1413.
3. Cotton, F.A., Allen, G.C., and Hush, N.S. (1967) Intervalence-transfer absorption. Part 1. Qualitative evidence for intervalence-transfer absorption in inorganic systems in solution and in the solid state. *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 357–390.
4. Brown, D.B. (1980) *Mixed-Valence Compounds, Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology, and Biology*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
5. Balzani, V. and Scandola, F. (1991) *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, New York.

6. Ballardini, R., Balzani, V., Credi, A., Gandolfi, M.T., Langford, S.J., Menzer, S., Prodi, L., Stoddart, J.F., Venturi, M., and Williams, D.J. (1996) Simple molecular machines: chemically driven unthreading and rethreading of a [2]pseudorotaxane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 978–981.
7. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
8. Ford, W.E. and Rodgers, M.A.J. (1992) Reversible triplet-triplet energy transfer within a covalently linked bichromophoric molecule. *J. Phys. Chem. Phys. Chem.*, **96**, 2917–2920.
9. McClenaghan, N.D., Barigelletti, F., Maubert, B., and Campagna, S. (2002) Towards ruthenium(II) polypyridine complexes with prolonged and predetermined excited state lifetimes. *Chem. Commun.*, 602–603.
10. Leydet, Y., Bassani, D.M., Jonusauskas, G., and McClenaghan, N.D. (2007) Equilibration between three different excited states in a bichromophoric copper(I) polypyridine complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8688–8689.
11. Armaroli, N. (2008) Electronic excited-state engineering. *ChemPhysChem*, **9**, 371–373.
12. Lavie-Cambot, A., Lincheneau, C., Cantuel, M., Leydet, Y., and McClenaghan, N.D. (2010) Reversible electronic energy transfer: a means to govern excited-state properties of supramolecular systems. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 506–515.
13. Scarpantonio, L., Tron, A., Destribats, C., Godard, P., and McClenaghan, N.D. (2012) Concatenation of reversible electronic energy transfer and photoinduced electron transfer to control a molecular piston. *Chem. Commun.*, **48**, 3981–3983.
14. Ji, S., Wu, W., Wu, W., Guo, H., and Zhao, J. (2011) Ruthenium(II) polyimine complexes with a long-lived $^3$IL excited state or a $^3$MLCT/$^3$IL equilibrium: efficient triplet sensitizers for low-power upconversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1626–1629.
15. Yao, H., Okada, T., and Mataga, N. (1989) Solvation-induced charge separation in the excited state of composite systems with identical halves and intramolecular excimer formation by recombination: picosecond laser photolysis studies on 1,2-dianthrylethanes. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7388–7394.
16. Ramamurthy, V. and Eaton, D.F. (1988) Photochemistry and photophysics within cyclodextrin cavities. *Acc. Chem. Res.*, **21**, 300–306.
17. Fages, F., Desvergne, J.P., and Bouas-Laurent, H. (1989) Nonlinear triple exciplexes: thermodynamic and kinetic aspects of the intramolecular exciplex formation between anthracene and the two anchored nitrogens of an anthraceno-cryptand. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 96–102.
18. Koert, U., Krauss, R., Weinig, H.-G., Heumann, C., Ziemer, B., Mügge, C., Seydack, M., and Bendig, J. (2001) 2,3,6,7-Tetrasubstituted decalins: biconformational transducers for molecular signal transduction. *Eur. J. Org. Chem.*, 575–586.
19. Ceroni, P., Bergamini, G., Marchioni, F., and Balzani, V. (2005) Luminescence as a tool to investigate dendrimer properties. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 453–473.

137

# 6 分子和超分子体系中的猝灭和敏化过程

139

## 6.1 引言

第 3 章里描述过失活过程可以由激发态分子本身完成，也就是说，是分子内过程。6.2 节阐述了遭遇其他类物质时激发态分子的失活，而 6.3 节描述了超分子化合物，其激发态的失活过程可以通过与同一系统中其他单元组分的相互作用而发生。

激发态 $^*A$ 与其他分子 B 之间的相互作用的最重要的两种形式是电子转移和能量转移过程，式(6.1a)、式(6.2a)和式(6.3a)总结了分子和超分子体系的这两种过程：

$$^*A + B \rightarrow A^+ + B^- \tag{6.1a}$$

$$^*A - L - B \rightarrow A^+ - L - B^- \tag{6.1b}$$

$$^*A + B \rightarrow A^- + B^+ \tag{6.2a}$$

$$^*A - L - B \rightarrow A^- - L - B^+ \tag{6.2b}$$

$$^*A + B \rightarrow A + {}^*B \tag{6.3a}$$

$$A - L - B \rightarrow A - L - {}^*B \tag{6.3b}$$

这些过程都可能会猝灭激发态 $^*A$。猝灭一词源于它们同 $^*A$ 分子间的失活过程相竞争并且通过猝灭 $^*A$ 的发光而表现出来(包括 $^*A$ 任何其他形式的分子间的失活过程)。

电子转移可能涉及激发态的氧化过程[见式(6.1a)和式(6.1b)]或者还原过程[见式(6.2a)和式(6.2b)]。能量传递[见式(6.3a)和式(6.3b)]导致猝灭剂激发态($^*B$)的形成，$^*B$ 随后也会发生自身的失活过程，包括发光(敏化发光)和反应(敏化反应)的失活过程。有关能量和电子转移机理的动力学的详细研究是本章的重点。

140

其他猝灭过程包括：① 催化失活，在这个过程中相互作用加速了非辐射失活[见式(6.4a)和式(6.4b)]，我们将在 6.7 节中重点讨论此部分；② 激基缔合物和激基复合物的形成，在 4.8 节和 5.5 节中已讨论过这部分。

$$^*A + B \rightarrow A + B + \text{热} \tag{6.4a}$$

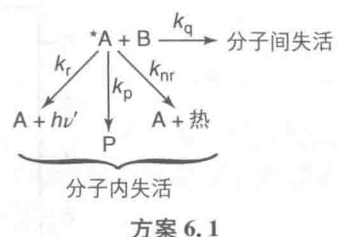
$$^*A-L-B \rightarrow A-L-B+\text{热} \quad (6.4b)$$

## 6.2 双分子猝灭

### 6.2.1 斯顿-伏尔莫(Stern - Volmer)公式

在溶液中，分子内的失活过程发生得并不很快，因为当激发态的寿命足够长的时候，某个激发分子$^*$A 可能会遭遇另一类的分子 B。在这种情况下，一些特定的相互作用会导致激发态以二阶动力学过程失活。

为了在更加定量的基础上讨论这一问题，我们考虑了分子内失活过程($^*$A 本身)和分子间失活过程($^*$A 遭遇 B)两者的竞争关系(见方案 6.1)。




**方案 6.1**

当发生分子内的失活过程时，$^*$A 的浓度随时间减少的速度($-\mathrm{d}[^*A]_{intra}/\mathrm{d}t$)可以用一阶动力学定律表示(参见 1.6 节)：

$$-\frac{\mathrm{d}[^*A]_{intra}}{\mathrm{d}t}=(k_r+k_p+k_{nr})[^*A]=\frac{1}{\tau^0}[^*A] \quad (6.5)$$

式中，$k_r$，$k_p$，$k_{nr}$ 为辐射过程、非辐射过程和光化学过程的速率常数(见方案 6.1)；$\tau^0$ 是没有 B 存在时$^*$A 的寿命。

141

当发生分子间的失活过程时，$^*$A 的浓度减少的速度($-\mathrm{d}[^*A]_{inter}$)可以用二阶动力学定律表示：

$$-\frac{\mathrm{d}[^*A]_{inter}}{\mathrm{d}t}=k_q[^*A][B] \quad (6.6)$$

式中，$k_q$ 为猝灭过程的速率。$^*$A 的浓度减少的总速度可以表示为分子内和分子间两种过程对$^*$A 失活的贡献之和：

$$-\frac{\mathrm{d}[^*A]}{\mathrm{d}t}=(k_r+k_p+k_{nr}+k_q[B])[^*A] \quad (6.7)$$

整合式(6.7)得到

$$[^*A]=[^*A]_0\exp[-(k_r+k_p+k_{nr}+k_q[B])t] \quad (6.8)$$

因此，当有 B 存在时$^*$A 的寿命可以表示为

$$\tau=\frac{1}{k_r+k_p+k_{nr}+k_q[B]} \quad (6.9)$$

于是没有 B($\tau^0$)和有 B($\tau$)存在时的寿命比率为

$$\frac{\tau^0}{\tau}=1+\tau^0 k_q[B] \quad (6.10)$$

式(6.10)被称为 Stern - Volmer 公式，该方程得到的结果 $\tau^0 k_q$ 为 Stern - Volmer 常数($k_{SV}$)[1,2]。

这一线性方程式非常重要，因为它允许根据 B 的浓度测量* A 的寿命，再通过* A 的寿命对猝灭常数进行估计。根据[B]对 $\tau^0/\tau$ 作图，得到一个 Stern - Volmer 曲线图，图中相应曲线的斜率即为 $k_{SV}$(如图 6.1 所示)。

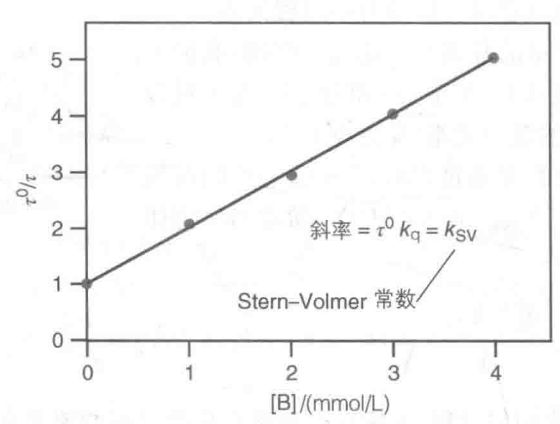



**图 6.1 一个典型的 Stern - Volmer 图**

式(6.10)经常用于评估以预先决定的效率猝灭激发态* A 所需要的 B 的最小浓度。即使 $k_q$ 的值未知，它的最小值也可以由斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski)方程式(6.11)里表述的扩散速率常数($k_d$)决定：

142

$$k_d=4\pi N_A(R_A+R_B)(D_A+D_B) \quad (6.11)$$

式中，$R_A$ 和 $R_B$ 分别是* A 和 B 的碰撞半径，$D_A$ 和 $D_B$ 分别是* A 和 B 的扩散系数，$N_A$ 则是阿伏伽德罗常数。$k_d$ 作为第一个近似值，可以通过在实验温度下溶剂的扩散速率常数来估计得出，其值可以从文献[3]中得到。

例如，如果* A 的寿命在 B($\tau^0$)不存在时在 298 K 的乙腈溶液中为 1 纳秒，* A 的猝灭效率为 50%(如 50%的* A 通过分子内的失活而衰减，50%通过分子间的途径，这意味着 $\tau$ 是 $\tau^0$ 的一半)，所需的 B 的最小浓度可以通过式(6.10)计算得出，假设 $k_q$ 取最大值，即扩散速率常数($1.9\times10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$)[3]：[B]=0.05 M。这个例子表明短寿命的 $S_1$ 激发态不存在于双分子猝灭过程，除非 B 的浓度非常高。另一方面，$T_1$ 激发态在猝灭剂浓度很低时就很容易被猝灭。确实，$\tau^0$ 的值在毫秒级而猝灭过程由扩散控制时，微摩尔浓度的 B 猝灭激发态的效率为 50%。这就是为什么长寿命的磷光在液体溶液中看不到(尽管痕量的杂质也足以猝灭激发态)，而在扩散很小的刚性基质中很容易观测到。因此大多数芳香族化合物具有 $T_1(\pi,\pi^*)$激发态，例如萘、蒽、芘。

在与空气相平衡的溶液中，氧气可以通过能量传递、电子传递或者催化失活过程猝灭*A。对溶液中的分子的光化学和光物理行为进行研究时，这是需要考虑的一种重要因素。大多数情况下需要对溶液进行除氧处理。在溶液中，有机分子的磷光由于量子产率低而常常很难观测到，因此瞬态吸收光谱常被用来检测三重态的浓度(见 12.3 节)。

*A 在 B($\Phi^0$)存在或者 B($\Phi$)不存在时的任意衰减过程的量子产率比可以通过 Stern - Volmer 公式表示。当 B 不存在时，根据式(1.13)，$\Phi_i^0 = k_i \tau^0$，反之当 B 存在时，$\Phi_i = k_i \tau$。因此，

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + \tau^0 k_q [\mathrm{B}] \tag{6.12}$$

在合适的实验条件下，发射量子产率之比 $\Phi^0/\Phi$ 在固定波长下可以由发射强度之比来代替，例如，最大的发射光谱带。这只有在相同的实验设置下测定发射光谱并且在激发波长处的吸收是恒定值时才是成立的(详见 12.2.2.6 节)。

143

### 6.2.2 动力学情况

根据扩散系数 $k_d$，对猝灭过程的动力学情况进行深入研究还需要考虑到遭遇配合物*A·B 的形成，这两者或者可能解离，其解离系数为 $k_{-d}$，或者相互作用($k_{in}$)而产生猝灭过程(见方案 6.2)[1,2,4]。

根据方案 6.2 和式(6.6)，*A 的浓度由于分子间失活而下降的速度可以通过式(6.13)表示如下：

$$^*\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} {}^*\mathrm{A}\cdot\mathrm{B} \xrightarrow{k_{in}} \cdots$$

方案 6.2

$$-\frac{\mathrm{d}[^*\mathrm{A}]_{\mathrm{inter}}}{\mathrm{d}t} = k_q [^*\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{in} [^*\mathrm{A}\cdot\mathrm{B}] \tag{6.13}$$

遭遇配合物的浓度比*A 和 B 的都低，并且在短暂的诱导期之后，其形成速度在很大程度上与衰减速度相平衡，因此我们可以假设*A·B 的浓度不会发生变化(稳态假设)：

$$\frac{\mathrm{d}[^*\mathrm{A}\cdot\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_d [^*\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-d} [^*\mathrm{A}\cdot\mathrm{B}] - k_{in} [^*\mathrm{A}\cdot\mathrm{B}] = 0 \tag{6.14}$$

结合式(6.13)和式(6.14)，可以得出产率 $k_q$

$$k_q = \left(\frac{k_{in}}{k_{-d} + k_{in}}\right) k_d = \eta_{in} k_d \tag{6.15}$$

因此我们可以区分两种极限情况：① 如果相互作用常数 $k_{in}$ 比反扩散系数 $k_{-d}$ 大很多，则 $k_q = k_d$，并且猝灭过程是由扩散所控制的，这意味着每一次*A 与 B 相遇都会发生猝灭；② 反之若 $k_{in} \ll k_{-d}$，则 $k_q = k_{in}(k_d/k_{-d})$，且猝灭过程是由反应所控制的，而 $k_q$ 对影响 $k_{in}$ 的因素非常敏感。

以下一些时候可能发生偏离 Stern - Volmer 图的线性的情况：① B 的含量大

量增加会改变介质(加入盐对极性或离子强度的影响);② 共振能量转移的发生(见 6.3 节);③ 非常重要的,A 和 B 在基态相互作用形成化合物 A—B。以上最后一种情况会导致静态猝灭(与通常所说的动态猝灭相反),因为当光激发 A 时这两种物质已经结合,不再需要扩散。

144

### 6.2.3 静态与动态猝灭

在静态猝灭的情况下,当 B 的浓度一定时, A 的一部分根据相应的平衡和结合系数($K_{ass}$)与 B 相结合:

$$A + B \rightleftharpoons A-B; \quad K_{ass} = \frac{[A-B]}{[A][B]} \tag{6.16}$$

如果 A—B 不发光且没有动态猝灭发生,[①]则剩下的发光强度是由没有与 B 结合的 A 产生的。结合常数可以通过 A 和 B 的浓度以及 A 的总浓度即$[A]_0=[A]+[A-B]$来表达:

$$K_{ass} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A][B]} \tag{6.17}$$

当 B($I_0$)存在时和 B($I$)不存在时,在与对应的发射量子产率成比例的实验条件下记录的发射强度比率可以表示成式(6.18):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{ass}[B] \tag{6.18}$$

因此,正如早期报道的动态猝灭,以 $I_0/I$ 比[B]所做的图是线性的。另一方面,通过观察动态猝灭发现,$\tau^0/\tau$ 的图将不会叠加到 $I_0/I$ 上。激发 A 时,与 B 相结合的那部分 A 不发光,而在溶液中自由的那部分 A 不会被猝灭。因此,$^*$A 的发射强度衰减同 $\tau^0$ 是相等的,与 B 的浓度无关。

如果静态和动态猝灭都发生,剩下的发光是由没有与 B 结合的那部分 A 和没有与 B 碰撞而猝灭的那部分$^*$A 共同产生的:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_{ass}[B])(1 + \tau^0 k_q[B]) \tag{6.19}$$

$I_0/I$ 比[B]所做的图是一条上升的曲线,正如式(6.19)所描述的抛物线,而根据 Stern - Volmer 图,$\tau^0/\tau$ 的图将是线性的(如图 6.2 所示)。

虽然分析激发态的寿命是区别静态和动态猝灭的最可靠的方法,通过它们对温度的依赖性的不同也可以区分这二者的机理。高温导致扩散加剧,因此更容易产生碰撞。另一方面,更高的温度通常与更低的结合系数相联系,从而使得基态物质部分解离,静态猝灭占的比例更少。

145

① 这是在低浓度的 B 存在下荧光团 A 的情况,因此$^*$A 的分子内失活比分子间猝灭更快。

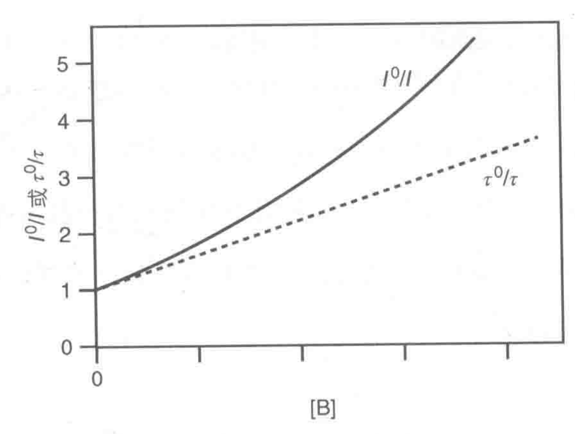



**图 6.2 强度($I^0/I$)比以及激发态寿命与当猝灭被静态或动态机制取代时猝灭剂 B 的浓度关系**

### 6.2.4 敏化过程

如果猝灭过程导致猝灭剂的发射敏化,则猝灭系数可以通过改进的 Stern - Volmer 图来计算[1]。B 的敏化发射量子产率 $\Phi_{\text{em sens(B)}}$ 可由式(6.20)求得:

$$\Phi_{\text{em sens(B)}} = \eta_{*_A}\Phi_{\text{em(B)}}\left\{\frac{k_q[\text{B}]}{k_r + k_{nr} + k_q[\text{B}]}\right\} \tag{6.20}$$

式中,$\eta_{*_A}$ 表示涉及猝灭的激发态 A 的效率(如果直接由吸收表示时,$\eta_{*_A}=1$);$\Phi_{\text{em(B)}}$ 是直接激发 B 时 B 的发射量子产率;第三项代表猝灭过程的效率。值得指出的是当 B 的固有发射量子产率 $\Phi_{\text{em(B)}}$ 达到最大值时,敏化发射量子产率 $\Phi_{\text{em sens(B)}}$ 在能量传递具有统一的效率时也能达到最大值。重排式(6.20),由于 $\eta_{*_A}=1$,则可以推断出下列关系式:

$$\frac{1}{\Phi_{\text{em sens(B)}}} = \frac{1}{\Phi_{\text{em(B)}}} + \frac{1}{\Phi_{\text{em(B)}}k_q\tau_A^0[\text{B}]} \tag{6.21}$$

以 $1/\Phi_{\text{em sens(B)}}$ 比 $1/[\text{B}]$作图得到一条直线,并且 $k_q$ 可以通过直线的斜率和截距计算得出,从而进一步得出 $\tau_A^0$ 的值。

这种方法可以应用于猝灭剂的敏化反应。

146

### 6.2.5 自旋情况

目前为止,我们已经讨论过$^*$A 的自旋多重性只用于区分长寿命和短寿命的激发态,而没有考虑到 B 的自旋多重性。在碰撞过程中遵循维格纳自旋守恒规律。对于遭遇配合物$^*$A · B,总自旋数 $S$ 遵循下面的规律:$S=(S_A+S_B)$,$(S_A+S_B-1)$,…,$|S_A-S_B|$,其中 $S_A$ 和 $S_B$ 分别是$^*$A 和 B 的自旋数。遭遇配合物最初的多重性 $2S+1$ 在决定反应物的命运方面起着重要的作用,因为它们的寿命通常不足以允许在碰撞过程中发生系间穿越。因为在室温下多重性不同的态之间的能量间隔远低于 $k_BT$,其中 $k_B$ 是玻耳兹曼常数,$T$ 是温度。所以每一态的数目可能性

取决于可能的遭遇物自旋态的对应数目。例如，如果 $S_A=S_B=1$，则如果 $^*A$ 和 B 都是三重态，遭遇配合物 $^*A\cdot B$ 具有两个自旋 $S=2$（五重态）、1（三重态）和 0（单重态），并且五重态、三重态和单重态的形成的速率常数分别为 $\frac{5}{9}k_d$、$\frac{3}{9}k_d$ 和 $\frac{1}{9}k_d$（见方案 6.3）。如果 A 和 B 都是单重态则相互作用只有一种可能性，在这一过程中，速率常数的最大值为 $\frac{1}{9}k_d$。典型的例子就是氧气通过能量转移猝灭激发三重态成 $^1O_2$（见专栏 7.1）。

$$^3A + {^3B} \xrightarrow{\frac{5}{9}k_d} {^5(A\cdot B)}$$
$$^3A + {^3B} \xrightarrow{\frac{3}{9}k_d} {^3(A\cdot B)}$$
$$^3A + {^3B} \xrightarrow{\frac{1}{9}k_d} {^1(A\cdot B)} \longrightarrow {^1A} + {^1B}$$

方案 6.3

## 6.3 超分子体系中的猝灭和敏化过程

在超分子体系中能量和电子转移猝灭过程不再局限于扩散[见式(6.1b)、式(6.2b)和式(6.3b)]，它们通过一级动力学发生。因此式(6.22)取代了式(6.9)：

$$\tau=\frac{1}{k_r+k_p+k_{nr}+k_q} \tag{6.22}$$

在合理设计的超分子体系中，猝灭涉及的激发态寿命非常短，这与单分子不同。

147

猝灭效率可以由式(6.23)计算：

$$\eta_q=\frac{k_q}{k_r+k_p+k_{nr}+k_q}=1-\frac{\tau}{\tau^0} \tag{6.23}$$

另一方面，敏化效率方程式(6.24)通过假设 $\eta^*A=1$ 而取代了式(6.20)：

$$\Phi_{em\ sens(B)}=\Phi_{em(B)}\eta_q \tag{6.24}$$

对于多发色团体系如吸光天线，通过级联能量传递而产生的敏化发射过程也适用相同的方法。在超分子体系中，一部分 A 吸收一定的光后通过能量传递传给 B 组分，并且又从 B 传给发光组分 C，从而 A 的选择性激发就导致了 C 的敏化发射。C 的敏化发射的量子产率($\Phi_{sens}$)，即由 A 吸收的光子数而分离的 C 发射的光子数，由式(6.25)给出：

$$\Phi_{sens}=\eta_{et(^*A\to B)}\eta_{et(^*B\to C)}\Phi_{^*C} \tag{6.25}$$

式中，$\Phi_{^*C}$ 是 C 的固有发射量子产率，即 C 激发的光子数减去 C 直接吸收的光子

数;$\eta_{et(*A\to B)}$和$\eta_{et(*B\to C)}$是从*A到B以及从*B到C的能量转移效率。对于激发能量用于引发光反应或者电子转移过程的情况,式(6.32)中考虑了C的敏化($\Phi_{sens}$)和固有($\Phi_{*B}$)的光反应或电子传递的量子产率。

显而易见,C的敏化发射量子产率不可能比直接激发C而获得的发射量子产率大。在文献中常常有"放大系数"一词,它指的是C的敏化发射的强度和直接激发C而获得的发射强度的比值。这个因子使用时要考虑对应的实验条件,否则容易引起误解。

正如专栏6.1中所讨论的,在分子和超分子系统中的能量传递过程可以用于能量传递上转换。

**专栏6.1: 能量转移和三重态-三重态湮灭的转换**

能量传递上转换是高能量的一个激发态通过吸收获得两个或多个低能量光子的过程。激发态接着会经历自身的化学和物理失活过程,包括比所有被吸收的光子具有更高能量的光子的发射。

能量传递上转换有效的方法是在专栏3.1中已经研究过的基于连续和同时的多光子吸收。其他机理涉及能量传递和三重态-三重态湮灭。

"能量传递上转换"是一个普通的过程,特别是在如稀土离子掺杂晶体或玻璃等固态材料中,在激光晶体中非常显著[5-7]。激发离子M可以形成相对长寿命的激发态*M。从激发态离子*M′附近的能量转移导致更高能量的激发态M(**M)的形成,同时伴随着失活回到它的基态M′(如图6.3所示)。能量转移成功的关键因素包括*M的长寿命和M在晶体中具有高浓度促进能量转移。在合适的条件下,连续的能量转移可能发生,这会导致三个或者更多光子上转换过程。例如,在$SrF_2$:$Er^{3+}$晶体中,三个1 μm光子可以被$Er^{3+}$顺次吸收,从而能够在近红外(NIR)、绿色或蓝色光谱区域发射。在$NaYF_4$:$Tm^{3+}$中,三个或者四个NIR激发的$Yb^{3+}$逐级传递到$Tm^{3+}$,从而导致在紫色和紫外光谱区域的发射[7]。因为能量转移的效率很高,这个过程可以用作泵浦激光器和用来检测其他的不可见红外光。

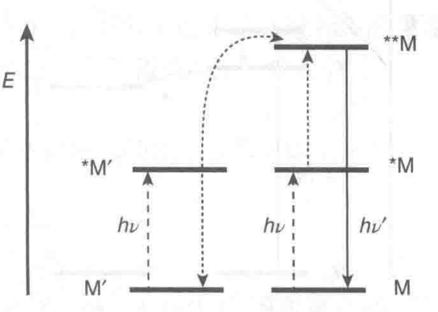



**图6.3 能量传递上转换:能量从*M′转移到*M导致M的基态M′和一个较高的激发态**M的形成**

148

首次在芘中发现延迟荧光,人们才发现三重态-三重态湮灭现象,现在被称为P型。人们在芳香族化合物中常能发现,在$S_1$和$T_1$激发态之间的能量间隙非常高以至于可以允许热活化的发生(见3.6.4节)。P型的延迟磷光取决于

在两个三重激发态之间的能量转移 $T_1$,从而形成激发单重态 $S_1$ 和基态 $S_0$:

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0 \tag{6.26}$$

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu(\text{延迟荧光}) \tag{6.27}$$

这个过程取决于三重态浓度和寿命,在许多激光分解实验中非常重要。

149

一种获得高浓度的三重态(即通过三重态-三重态湮灭的有效的转换)的简便方法是使用合适的三重态引发剂 B:

$$B(S_0) + h\nu'(\text{低能量}) \rightarrow B(S_1) \tag{6.28}$$

$$B(S_1) \rightarrow B(T_1) \tag{6.29}$$

$$B(T_1) + A(S_0) \rightarrow B(S_0) + A(T_1) \tag{6.30}$$

$$A(T_1) + A(T_1) \rightarrow A(S_1) + A(S_0) \tag{6.31}$$

$$A(S_1) \rightarrow A(S_0) + h\nu(\text{高能量}) \tag{6.32}$$

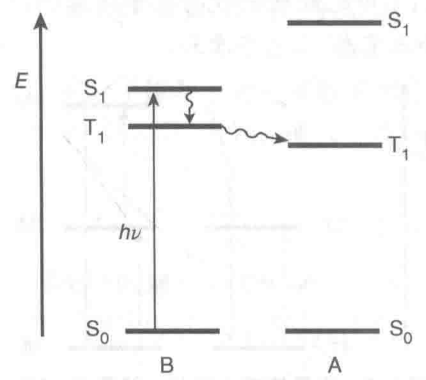
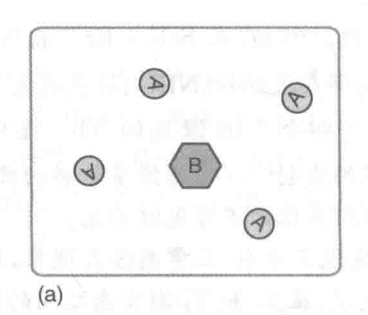
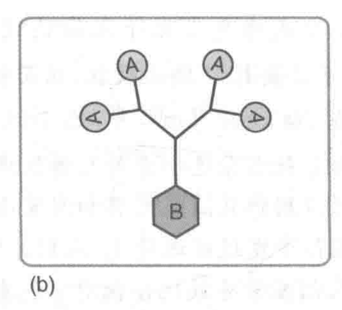



图 6.4 T-T 湮灭上转换[见式(6.31)和式(6.32)]的三重态敏化的形成[见式(6.28)~式(6.30)]

第一个例子在 20 世纪 60 年代被报道[9]。为了最大化能量传递上转移的强度,对由式(6.28)~式(6.32)所代表的每一步都应该进行优化(如图 6.4 所示)。金属配合物[10](如$[Ru(bpy)_3]^{2+}$)是大量使用的光敏剂,由于它们具有单重态-三重态能量间隔小、三重态形成量子产率高以及三重态寿命长的优点。

三重态-三重态湮灭在设计合理的超分子结构中是有利的[11],其中敏化剂 B 与许多荧光分子 A 连接在一起(如图 6.5 所示),从而使得能量转移过程和三重态-三




150

图 6.5 由(a)两个分离的组分或(b)超分子结构溶液组成的上转换体系的示意图

重态湮灭不再是漫长的动力学过程,并且系统可以在没有移动性的条件下工作,如同传统的固态器件一样。

上转换是一项新兴的技术,在光谱学、光电器件以及用于生物成像的发光探针方面用于改变波长。[12]

现在人们对获得红外到近红外光谱区域的固体器件用于增加太阳能到电子器件的转换效率这一领域的研究非常关注[13,14]。原则上讲,这一过程能够将对于激发光敏剂而言非常低的能量的光子应用于人工光合作用。

## 6.4 电子转移动力学

电子转移过程是非常重要且普遍存在的:它们是光合作用、DNA 修复、聚合物形成、光聚合以及太阳能电池等的基础[16]。

正如第 4 章中讨论过的,电子激发态是与基态分子具有不同性质的物质。由于它的高能量,激发态是比相对的基态更强的还原剂和氧化剂。激发态耦合的氧化还原电势可以近似地通过相对基态耦合电势和对应于零激发态能量的单电子电势计算出来 $E_{00}(^*A/A)$[见式(4.6)和式(4.7)]。因为在双分子电子转移过程中的激发态是热力学平衡物质,所以这些反应可以用通常的热力学和动力学参数来处理。

### 6.4.1 马库斯(Marcus)理论

在绝对速率形式方面(马库斯模型[17]),电子转移过程的速率常数可以表示为[18]:

$$k_{el}=\nu_N\kappa_{el}\exp\left(\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \tag{6.33}$$

式中,$\nu_N$ 是平均核频率因子,$\kappa_{el}$ 是电子传输系数,$\Delta G^{\neq}$ 是自由活化能量。通过沿着反应坐标假设反应物和产物的抛物势能量曲线,最后一项可以通过马库斯二次关系表达:

151

$$\Delta G^{\neq}=\frac{1}{4\lambda}(\Delta G^0+\lambda)^2 \tag{6.34}$$

式中,$\Delta G^0$ 是反应的标准自由能变化,$\lambda$ 是核重组能量(如图 6.6 所示)。

方程式(6.33)和式(6.34)预测出对于一系列均相反应(例如具有相同 $\lambda$ 和 $\kappa_{el}$ 值的反应),$\ln\kappa_{el}$ 和 $\Delta G^0$ 作图是一条钟形曲线(如图 6.7 所示),包括:

- 一个普通的小驱动力机理($-\lambda<\Delta G^0<0$),其过程是热力学活性的且 $k_{el}$ 随着驱动力的增加而增加;
- 一个无活化机理($-\lambda=\Delta G^0$),其中驱动力的变化不会引起反应速率的巨大变化;
- 一个反向的强烈放能机理($-\lambda>\Delta G^0$),其中 $\ln\kappa_{el}$ 随着驱动力的增加而降低。

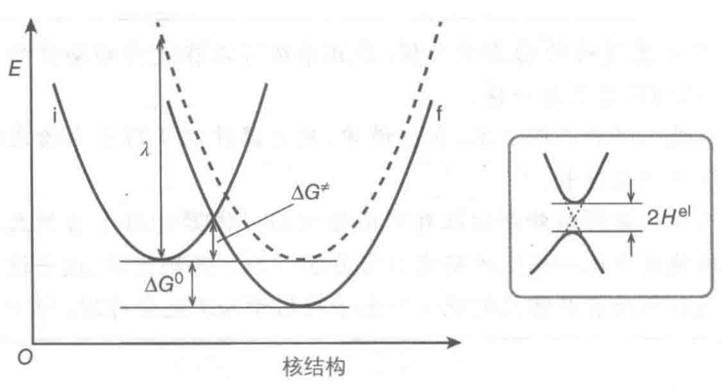



**图 6.6 电子转移反应的抛物线势能曲线[i 和 f 表示体系的初始态($A \cdot B$)和终态($A^+ \cdot B^-$),虚线表示终态自交换过程,插图表示两条抛物线的交点和电子耦合的量级($H^{el}$)]**

152

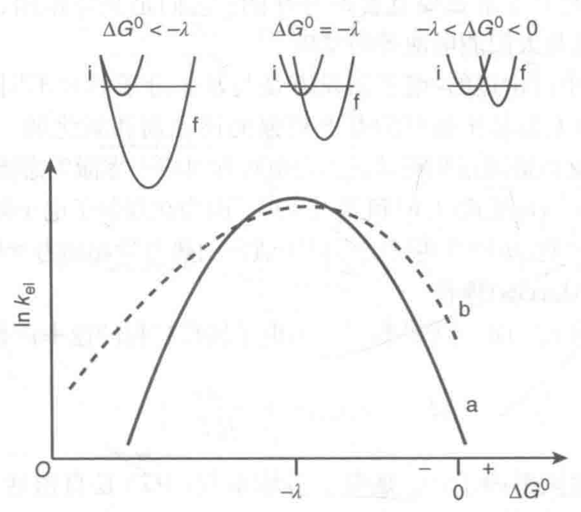



**图 6.7 根据马库斯(实线)和量子力学(虚线)处理的电子转移速率关于 $\Delta G^0$ 的函数[图示上部分表示根据 Marcus 抛物线的三个动能机制(正常、较少活化和"倒转"),i 和 f 表示初始态和终态]**

1984 年首次清楚地从脉冲电子注入产生激发离子的刚性双分子系统中观察到的电子转移证明了反向区域的存在,之后通过光诱导电子转移和电荷重组在超分子体系中也证实了[20]。反相区域是在自然的光合作用中具有重要地位的光诱导电子转移过程的一种固有的性质[21]。在反相区域,速率对 $\Delta G^0$ 的依赖性是能级间距规律的一种表现形式(见 3.3.2 节)。

重组能量 $\lambda$ 可以表示为对应的内(在两个反应部分之内的键长和键角)和外(围着反应对的溶剂定位)原子核模型重组之和:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \tag{6.35}$$

外部重组能量(在电子转移过程中的技术术语)可以近似表示为:

$$\lambda_{\mathrm{o}}=e^2\left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{op}}}-\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{s}}}\right)\left(\frac{1}{2r_{\mathrm{A}}}+\frac{1}{2r_{\mathrm{B}}}-\frac{1}{r_{\mathrm{AB}}}\right) \tag{6.36}$$

式中,$e$ 是电子电势,$\varepsilon_{\mathrm{op}}$ 和 $\varepsilon_{\mathrm{s}}$ 是溶剂的光学和静态介电常数,$r_{\mathrm{A}}$ 和 $r_{\mathrm{B}}$ 是反应物的半径,$r_{\mathrm{AB}}$ 是反应物中心之间的距离。式(6.36)表明在极性溶剂的反应中,反应物之间的距离较大从而 $\lambda_{\mathrm{o}}$ 特别大。

在适度放能的过程中(正常区域),快速的电子转移需要小的 $\lambda$ 值(非极性溶剂,大分子以及离域的氧化还原轨道)。对于高放能的过程(反相区域),$\lambda$ 的作用也是反的:过程中的 $\lambda$ 较小,随着反相加剧而减速。为了获得非常快的电子转移过程(无活化),需要选择匹配重排能量的驱动力 $\Delta G^0=-\lambda$。

电子透射系数 $\kappa_{\mathrm{el}}(0<\kappa_{\mathrm{el}}<1)$ 与在相互作用区域穿越的可能性相关(如图 6.6 中插图所示)。该系数取决于反应物之间的电子相互作用的数量级,且可以由式(6.37)表示:

153

$$\kappa_{\mathrm{el}}=\frac{2[1-\exp(\nu_{\mathrm{el}}/2\nu_{\mathrm{N}})]}{2-\exp(\nu_{\mathrm{el}}/2\nu_{\mathrm{N}})} \tag{6.37}$$

其中

$$\nu_{\mathrm{el}}=\frac{\langle 2\psi_{\mathrm{A\cdot B}}\mid \hat{H}^{\mathrm{el}}\mid \psi_{\mathrm{A^+\cdot B^-}}\rangle^2}{h}\sqrt{\frac{\pi^3}{\lambda RT}} \tag{6.38}$$

而 $H^{\mathrm{el}}=\langle\psi_{\mathrm{A\cdot B}}\mid \hat{H}^{\mathrm{el}}\mid \psi_{\mathrm{A^+\cdot B^-}}\rangle$ 是电子相互作用中的矩阵元素(如图 6.6 中插图所示)。

如果 $H_{\mathrm{el}}$ 很大,$\nu_{\mathrm{el}}\gg\nu_{\mathrm{N}}$,$\kappa_{\mathrm{el}}=1$ 且

$$\kappa_{\mathrm{el}}=\nu_{\mathrm{N}}\exp\left(\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}\right)\text{(绝热极限)} \tag{6.39}$$

如果 $H_{\mathrm{el}}$ 很小,$\nu_{\mathrm{el}}\ll\nu_{\mathrm{N}}$,$\kappa_{\mathrm{el}}=\nu_{\mathrm{el}}/\nu_{\mathrm{N}}$ 且

$$\kappa_{\mathrm{el}}=\nu_{\mathrm{el}}\exp\left(\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}\right)\text{(非绝热极限)} \tag{6.40}$$

在后一种情况下,$\kappa_{\mathrm{el}}$ 与$(H^{\mathrm{el}})^2$ 是成比例的。$H^{\mathrm{el}}$ 的值取决于给体和受体之间的电子波长的重叠,随给体-受体的距离增加呈指数级下降。值得注意的是,促进光诱导电子转移需要的电子相互作用的程度在普通的化学检测中非常小。事实上,在式(6.40)中代入合理的值,我们可以非常容易地证明,对于一个非活化反应来说,几个波长的 $H^{\mathrm{el}}$ 的值足够产生提供亚毫微秒级的速度,而几百个波数足以达到绝热的限制。

双分子电子转移反应中反应物可以分散遇到好的轨道重叠,且一般假设在绝热流体中进行,其速度完全由活化控制(核因素)。

反应物之间的距离固定的系统(例如在蛋白质矩阵、聚合物材料或者共价键连接的给体-桥-受体系统)通常在非绝热范围中运行,其速度是用电子因素控制的,因此对插入材料的距离、定位以及化学本质非常敏感。

### 6.4.2 量子力学理论

154

从量子力学角度看,光诱导和电子反转移过程都可以看作是在$^*$A·B或者$^*$A-L-B超分子体系的不同的弱相互作用的电子态之间的无辐射跃迁(费密黄金定则)(如图6.8所示)。

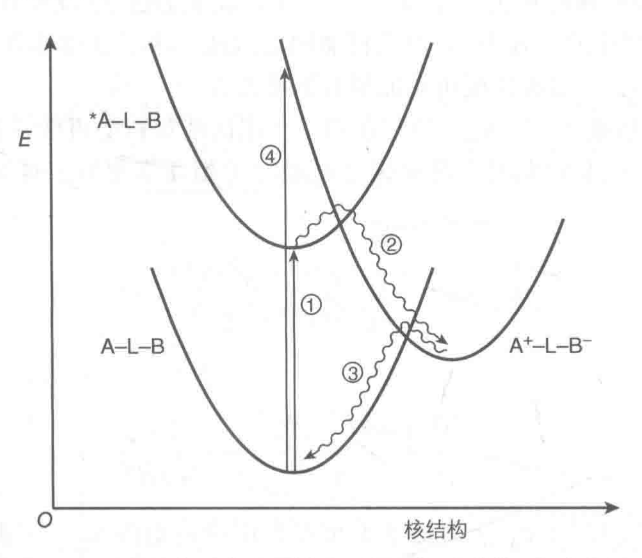



图6.8 超分子体系中电子转移过程:① 光激发;② 光诱导电子转移;③ 热回复电子转移;④ 光学电子转移

这个过程的速率常数由合适的费密黄金定则表达式给出:

$$k_{\text{el}}=\frac{2\pi}{\hbar}\langle\psi_{\text{A}\cdot\text{B}}\mid\hat{H}^{\text{el}}\mid\psi_{\text{A}^+\cdot\text{B}^-}\rangle^2 FC^{\text{el}} \tag{6.41}$$

式中,电子$H^{\text{el}}$和核因子$FC^{\text{el}}$分别是电子耦合和富兰克-康顿态密度。

#### 6.4.2.1 电子因子

没有其他因素影响下(空间机理),如方程式(6.42),随着距离的增加电子因子呈指数型下降:

$$H^{\text{el}}=H^{\text{el}}(0)\exp\left[-\frac{\beta^{\text{el}}}{2}(r_{\text{AB}}-r_0)\right] \tag{6.42}$$

式中,$r_{\text{AB}}$是给体、受体之间的距离,$H^{\text{el}}(0)$是在接触距离为$r_0$时的相互作用,而$\beta^{\text{el}}$是相对衰减参数。1/2指数的产生是因为最初$\beta^{\text{el}}$被定义为速度参数的指数衰减参数而不是电子耦合[见式(6.43)]:

$$k_{el} \propto \exp(\beta^{el} r_{AB}) \tag{6.43}$$

对于在光致电子转移过程中的桥架作用的最初研究，是通过一系列含有二甲氧基萘给体、二氰基乙烯受体和长度增加的不共轭的烃桥(0.46～1.35 nm)的超分子体系来进行的[20]。作者报道了在不同溶液中电子转移速率常数随着桥键长度的变化无论是电荷分离还是电荷重组都呈对数级变化，推算出 $\beta^{el}$ 的值为 0.88 $Å^{-1}$ (1 Å$=10^{-10}$ m)。随后的研究表明，随着桥键共轭增强，对于烯桥来说衰减因子缩小为 0.1～0.2 $Å^{-1}$。给受体组分由真空分离，估计 $\beta^{el}$ 的值为 2～5 $Å^{-1}$。

155

当给体和受体之间被物质隔开(比如桥 L)，电子转移过程通过桥作为中介。如果电子暂时位于桥上，会形成中间物并且这个过程以连续或跳跃性的机理发生(参考下文)。另一种可能，电子耦合可以通过混合具有虚拟的高能量的电子转移态的系统的最初和最终态作为媒介，如图 6.9 所述(超交换机理)[22-24]。

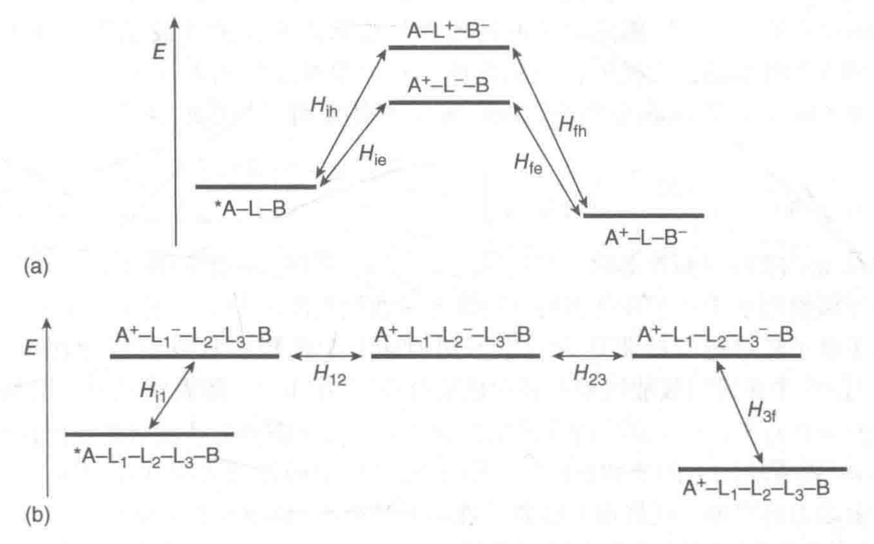



**图 6.9 能图解释了通过(a) 简单的和(b) 模块化的桥梁的超交换发生的从激发态电子给体(*A)到电子受体(B)之间的电子转移(第二个例子只展示了桥梁的电子转移虚态)**

二阶微扰理论描述了超交换耦合为：

$$H^{el} = \frac{H_{ie}H_{fe}}{\Delta E_e} + \frac{H_{ih}H_{fh}}{\Delta E_h} \tag{6.44}$$

式中，$H_{ie}$、$H_{fe}$、$H_{ih}$ 和 $H_{fh}$ 是相应的给体-桥和桥-受体耦合元素[如图 6.9(a)所示]，$\Delta E_e$ 和 $\Delta E_h$ 是虚拟态和最初或者最终态之间的能量差(这些能量差与过渡态的核几何结构有关，最初和最终态具有相同能量)。从式(6.44)中可以看出，容易还原的桥是一种好的电子转移中介，而容易氧化的桥是一种穴转移中介。对于分子桥键来说，超交换模型可以含有位于每一个单分子单元中的虚拟电子转移态，如

156

图 6.9(b)所示。对于含有 $n$ 个单分子单元的系统,式(6.44)可以被式(6.45)所取代:

$$H^{el} = \frac{H_{i1} H_{nf}}{\Delta E_e} \left( \frac{H_{12}}{\Delta E} \right)^{n-1} \tag{6.45}$$

在这种情况下,获得了桥中分子单元的数目的指数级关系,可以换算成对给体、受体距离的指数级关系(沿着桥测量)。式(6.42)和式(6.45)可以关联起来,$r_0$ 是单分子相关的长度增量,$H^{el}(0)$是单分子桥的给受体耦合,($H_{i1} H_{nf}/\Delta E$) 和衰减因子 $\beta^{el}$ 是桥的特性参数,其值取决于相连分子的磁性耦合与位于单分子中的电子(或者空穴)转移态的能量。

6.4.2.2 核因子

式(6.41)中 $FC^{el}$ 是与初态和终态相关的热力学平均富兰克-康顿(Franck-Condon)因子。它包括相同能量的初始和最终状态之间的核波函数重叠积分之和。内在和外部的振动模式都包括在内。我们很难笼统地表示 $FC^{el}$[23]。在高温限制下 ($h\nu < k_B T$),在室温下也近似准确,核因子可以简单地表示为:

$$FC^{el} = \left( \frac{1}{4\pi\lambda\kappa_B T} \right)^{1/2} \exp\left[ -\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda\kappa_B T} \right] \tag{6.46}$$

式中,$\lambda$ 是内部($\lambda_i$)和外部($\lambda_o$)的重排能量之和。式(6.46)的指数形式与通过经典的马库斯模型基于初态和终态的抛物线能量曲线预测的相同。量子力学模型也含有基于电子转移过程的驱动力三个不同的动力学机理的重要预测(如图 6.6 所示):① 一个正常的吸能区域和轻微放能反应,其中 $\ln k_{el}$ 随着驱动力的增加而增加;② 一个关于 $\lambda = -\Delta G^0$ 的非激活最大值;③ 一个剧烈放热反应的反向区域,其中 $\ln \kappa_{el}$ 随着驱动力的增加而减小。量子力学模型的预测表明在反向区域,$\ln \kappa_{el}$ 随着驱动力的增加呈线性而非抛物线性的趋势减小(如图 6.6 所示)。

6.4.2.3 光电子转移

之前已经清楚地讨论过电子转移过程中的反应物和产物间缠绕着基态/激发态关系。例如,反应物平衡所对应的核坐标,如图 6.8 所示,$A^+$—L—$B^-$ 是 A—L—B 的电子激发态。因此,连接两态的光跃迁是可能的,正如图中箭头④所指出的(见 5.2 节)。

157

Huse 理论[25]通过式(6.47)~式(6.49)与对应的热力学电子转移过程中的参数关联起来:

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^0 \tag{6.47}$$

$$\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 48.06\sqrt{E_{op} - \Delta G^0} \tag{6.48}$$

$$\varepsilon_{max}\Delta\bar{\nu}_{1/2} = (H^{el})^2 \frac{r^2}{4.20 \times 10^{-4} E_{op}} \tag{6.49}$$

式中，$E_{op}$、$\Delta\nu_{1/2}$（单位都是 $cm^{-1}$）以及 $\varepsilon_{max}$ 分别表示电子转移带的能量、半波长以及最大强度，而 $r$（单位是 Å）表示中心到中心的距离。正如式(6.47)～式(6.49)所示，能量取决于重组能和热力学，半波长反映重组能，而转换强度主要与两个氧化还原中心的电子耦合的大小有关。

原则上，在热力学电子转移过程中的动力学组成可以通过研究相对应的光跃迁而获得[22]。然而在实际应用中，由于光跃迁带对 $H^{el}$ 强度的依赖性，只有在组分之间的电子耦合相当强的系统内才能观测到（例如，从式(6.49)中使用 $E_{op}$ = 15 000 $cm^{-1}$ 得到 $H^{el}$ 的值为 10 $cm^{-1}$、100 $cm^{-1}$ 和 1 000 $cm^{-1}$，$\varepsilon_{max}$ 的值为 0.2 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$、20 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ 和 2 000 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$，$\Delta\nu_{1/2}$=4 000 $cm^{-1}$，$r$=7 Å）。回到 6.4.1 节中所提到的，显而易见的是弱耦合的系统将会经历相对更快的电子转移过程，而不会显示出相对强的光电子转移跃迁。

## 6.5 能量转移

激发态的热力学能力在能量转移过程中的干预作用主要与其 0-0 光谱能量 $E_{00}$ 有关。能量转移通过辐射或非辐射过程发生。

辐射能量转移就是 $^*A$ 发出的光子被 B 重新吸收的过程。这个过程也被称为能量转移，并且与两个组分之间的距离无关，而取决于 B 的浓度、发射出的光子经过样品的光程长度，以及 $^*A$ 的发射和 B 的吸收光谱的重叠。这个过程不会影响激发态 $^*A$ 的寿命，但是会导致发射光谱的变化（见 12.2.2 节）。

非辐射能量转移可以形式上通过马库斯型的动力学方法研究，即符合式(6.33)和式(6.34)，其中 $\Delta G^0 = E_{00}(^*A/A) - E_{00}(^*B/B)$ 且 $\lambda = \lambda_i$ [26]。从光谱学的观点来看，不管是分子还是超分子系统，这种转移都可以看作是在两个固定的电子激发态之间的等能量无辐射失活：

158

$$^*A \cdot B \rightarrow A \cdot {}^*B \tag{6.50a}$$

$$^*A - L - B \rightarrow A - L - {}^*B \tag{6.50b}$$

因此，速率常数可以通过合适的费米黄金定则表达式得到：

$$k_{en} = \frac{2\pi}{\hbar}\langle \psi_{A\cdot B} \mid \hat{H}^{en} \mid \psi_{A\cdot {}^*B}\rangle^2 FC^{en} \tag{6.51}$$

式中，$\hat{H}^{en}$ 是在能量转移过程中互换的激发态之间的电子耦合操作者，而 $FC^{en}$ 是相对的 Franck-Condon 因子。Franck-Condon 因子可以表达为经典的[26]或者量子力学的[27]形式。它取决于能量梯度和核重组在速率常数上的综合影响。在量子力学的形式中，$FC$ 因子是振动重叠积分的热平均值[见式 6.52)]。

$$FC^{en} = \sum_{m,n}\langle \theta^0_{*A}\theta^0_B \mid \theta^m_A\theta^n_{*B}\rangle^2 = \sum_{m,n}\langle \theta^0_{*A}\theta^m_A \mid \theta^0_B\theta^n_{*B}\rangle^2 \tag{6.52}$$

在实验中，这个值可以通过给体的发射光谱和受体的吸收光谱的重叠积分获得：当 $^*$A 与 $^*$B 相比在较低的能量时，$FC^{en}$ 可以忽略不计[如图 6.10(a)所示]；当两激发态是等能量时其值非常小[如图 6.10(b)所示]；当 $^*$A 比 $^*$B 能量高时，其值较大[如图 6.10(c)所示]。$FC^{en}$ 在库仑机理或者交换机理的数学表达式见下文。

159

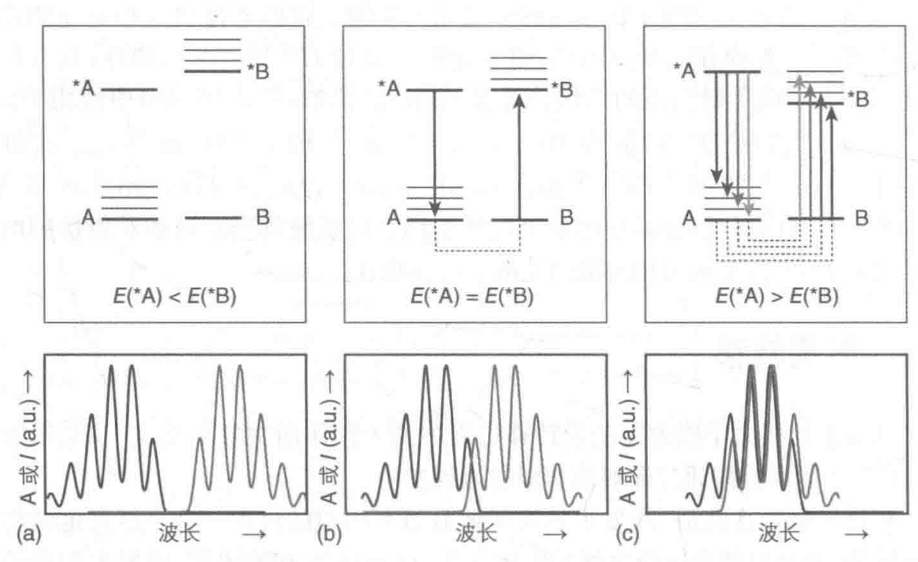



**图 6.10 图示能级图(上面)以及三种情况下给体 A(黑线)的发射光谱和受体 B(灰线)的吸收光谱的光谱重叠(下面)[(a) $E(^*A)<E(^*B)$，(b) $E(^*A)=E(^*B)$，(c) $E(^*A)>E(^*B)$]**

如图 6.10 所示，能量转移是振动弛豫之后发生的等能量过程。3.3.2 节中所讨论的通常是对于无辐射跃迁的情况来说的。因此，除非两个激发态是等能量的，否则这是一个单向过程。

电子操作算子 $\hat{H}^{en}$ 包括能量给体和能量受体组分的 HOMO(最高占据分子轨道)和 LUMO(最低空轨道)。这一因子可以分成两个项的加和，即一个库仑项($\hat{H}_c$)和一个交换项($\hat{H}_e$)。这两项的大小取决于系统的不同参数(基态和激发态的自旋，给体-受体的距离等)。因为哪一项占主导取决于特定的系统和实验条件，所以这两种不同的机理才会发生，它们的轨道情况如图 6.11 所示。

### 6.5.1 库仑机理

库仑机理(也称为共振，Förster 共振能量转移，FRET，或者非接触作用)[28,29]是不需要给体和受体进行物理接触的远程机理过程。由此可见，库仑相互作用中最重要的部分是偶极-偶极部分，且该部分遵守与两组分对应的电子偶极跃迁相同的选择规律($^*$A→A 和 B→$^*$B，如图 6.11 所示)。因此库仑电子转移在各部分的基态和激发态辐射跃迁具有高振子强度和每一部分的自旋多重性都不会改变的系统中将是有效的(见 3.1.2 节)。偶极-偶极库仑电子转移的速率常数与 $\langle \Psi_{^*A \cdot B} \mid \hat{H}^{en} \mid \Psi_{A \cdot ^*B} \rangle^2$ 是成比例的；两偶极点的相互作用随距离的三次方而衰

160

减，速率常数随着两部分之间的距离 $r_{AB}$ 的六次方衰减。速率常数可以表示为两分子组分的光谱学和光物理性质的方程：

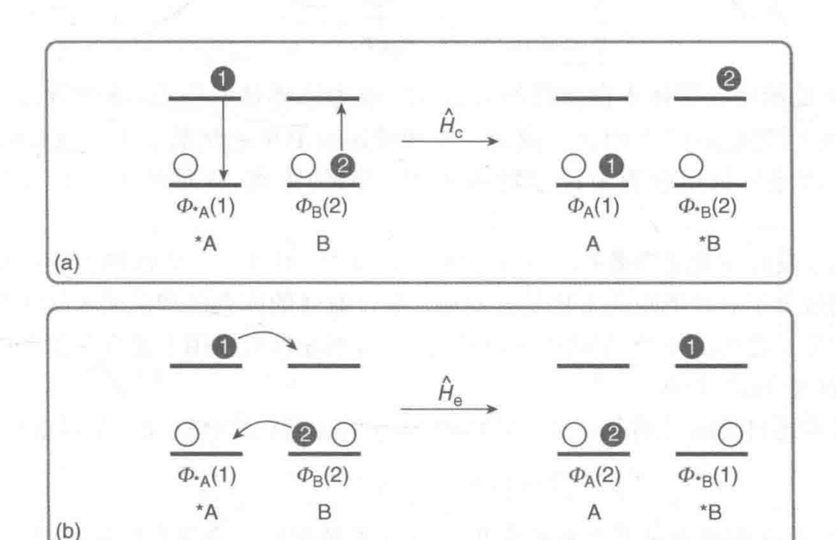



**图 6.11　(a) 库仑和(b) 交换能量转移机制的图示**

$$k_{en}^{F}=8.8\times10^{-25}\frac{K^2\Phi}{n^4r_{AB}^6\tau}J_F \tag{6.53}$$

其中，

$$J_F=\frac{\int[F(\bar{\nu})\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}^4]\mathrm{d}\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu})\mathrm{d}\bar{\nu}} \tag{6.54}$$

$K$ 是考虑到偶极-偶极相互作用的定向性质的取向因子(随机定向 $K^2=2/3$)，[①] $\Phi$ 和 $\tau$ 分别是发光量子产率和供体在受体不存在时的寿命，$n$ 是溶剂折光率，$r_{AB}$ 是给体和受体之间的距离，$J_F$ 是给体的发光光谱 $F(\bar{\nu})$ 和受体的吸收光谱 $\varepsilon(\bar{\nu})$ 是在能量范围的重叠积分(单位为 $cm^{-1}$)。需要注意的是速率系数(单位为 $s^{-1}$)是单指数的，表示 $^*$A 和 B 之间在一定距离和相对曲向时的能量转移。

重叠积分可以用波长的形式表示，此时应该考虑加入适当的比例常数来匹配方程式(6.45)：

$$J_F=\frac{\int F(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4\mathrm{d}\lambda}{\int F(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \tag{6.55}$$

---

① 如果发光标记附着在超分子体系的特定位点，则 $K^2=\frac{2}{3}$ 的这个值可能不足。

速率系数 $k_{en}^{F}$ 可以用式(6.56)表示：

$$\kappa_{en}^{F}=\frac{R_0^6}{r_{AB}^6\tau} \tag{6.56}$$

式中，$\tau$ 是给体在受体不存在时的寿命；$R_0$ 称为临界传输距离，是能量传递效率为 50% 时的距离(* A 内在衰减的一半和传递给 B 的能量的一半)。FRET 广泛应用于决定生物聚合物中标记物 A 和 B 之间的距离，这种技术通常被称为分子尺[2]。

161

由于良好的光谱重叠积分和适当的物理属性，对 $1/r_{AB}^6$ 的依赖性使得能量转移在超过分子直径的距离上也能有效地发生。有效的库仑机理的典型例子是在芳香族大分子之间的单峰-单峰能量转移，这个过程在自然中用于光合作用装置的天线系统(见 11.2.1 节)。

在考虑自旋的基础上，式(6.57)中所阐述的过程在库仑机理中是双重禁阻的：

$$^{*}A(T_1)+B(S_0)\rightarrow A(S_0)+{}^{*}B(T_1) \tag{6.57}$$

然而，如果 A 的磷光量子产率较高并且与 B 的吸收光谱峰具有良好重叠，库仑能量转移也能够发生，这得益于给体物质的长寿命。

由于这种能量转移机理不需要* A 和 B 之间紧密接触，所以速率常数能够超过扩散的速率常数，并且 Stern - Volmer 图也会偏离线性。

当给体和受体是同一种化学物质时，这种能量转移通常被称为能量迁移，它不会给* A 的寿命和发射强度带来任何变化，但是会产生去极化的荧光(见 12.4 节)。

### 6.5.2 交换机理

交换机理的速率常数(也称为 Dexter 型[30])可以表达为：

$$\kappa_{el}^{D}=\frac{2\pi}{\hbar}\langle\psi_{*A\cdot B}\mid\hat{H}^{en}\mid\psi_{A\cdot *B}\rangle^2 J_D \tag{6.58}$$

其中电子部分 $\hat{H}^{en}$ 是在给体和受体的电子耦合中得到的，并且随着距离的变化呈指数型变化。

$$\langle\psi_{*A\cdot B}\mid\hat{H}^{en}\mid\psi_{A\cdot *B}\rangle^2=H^{en}=H^{en}(0)\exp\left[-\frac{\beta^{en}}{2}(r_{AB}-r_0)\right] \tag{6.59}$$

核因子 $J_D$ 是给体的发射光谱和受体的吸收光谱之间的 Dexter 重叠积分：

$$J_D=\frac{\int F(\bar{\nu})\varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu})d\bar{\nu}\int\varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu}} \tag{6.60}$$

需要注意的是 $J_D$ 与 $J_F$[见式(6.45)]不同，因为给体的发射光谱和受体的吸收光谱都需要进行归一化，所以 $J_D$ 不受两者的振子强度的制约。

162

交换相互作用(如图 6.11 所示)也可以看作是双电子转移过程，一个电子从给体的激发态的 LUMO 移动到受体的 LUMO，另一个电子从给体的 HOMO 移动到受体的 HOMO。图 6.12 中描述了这一要点，显而易见，交换能量转移的衰减因子 $\beta^{en}$ 近似等于两个分离的电子转移过程的衰减因子之和(参见下文)，也就是说，$\beta^{el}$ 是给体和受体的 LOMO 之间的电子转移的因子而 $\beta^{ht}$ 是 HOMO 之间的电子转移的因子(上标 ht 表示从给体到受体的空穴传输)。这个预测通过实验得到了验证[31]。

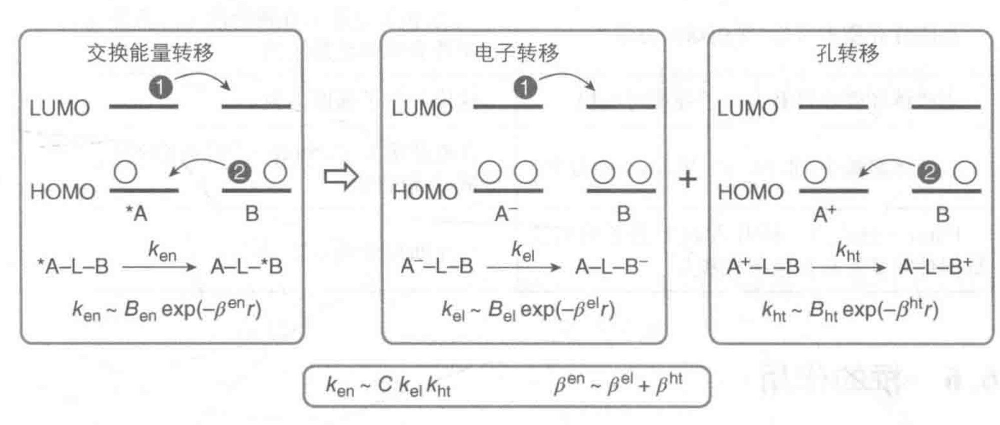



**图 6.12 交换能量转移可以被表示成电子和孔转移，也展示了三个过程的速率常数和衰减因子之间的关系**

这种机理的自旋选择规律需要将整个反应看作一个整体遵循自旋守恒定律，Wigner 规律(见 6.2.5 节)。这使得交换机理在许多情况下都是适用的，而通常这种情况的激发态在光谱学上却是自旋禁阻的。因此，交换机理有效的典型例子就是单峰-单峰能量交换：

$$^*A(T_1) + B(S_0) \rightarrow A(S_0) + {}^*B(T_1) \tag{6.61}$$

这种敏化过程通常被用于选择性地计算激发后没有经历系间穿越的分子的三重态的数量，它可以用于许多方面，包括能量上转换(见专栏 6.1)、制备光化学以及光反应机理的阐述。从自旋禁阻的最低激发态上进行的交换能量跃迁是金属配合物的规律(见 8.2 节)。

尽管最初交换机理要求给体和受体的轨道直接重叠，很明显可以延伸到通过媒介而相互耦合的情况(例如相连接的桥)，正如在电子转移过程已经讨论过的(跳跃和超交换机理)[24]。 163

综上所述，表 6.1 中列出了这两种机理主要的区别。

具有能量转移的一些重要现象和应用包括以下方面。

- 自然界中 ① 库仑机理：在光合作用的天线中采集光线(见 11.2.1 节)，② 交换机理：单重态氧形成正反两方面(见 13 章)。
- 人造系统中 ① 库仑机理：基于 DNA 的人工设备[21]，荧光标记[2]；② 交

换机理：阐明光反应机理的猝灭和敏化过程[4,32]，治疗过程中单重态氧的制备(见13.5节)，地下水污染修复(见15.5节)，以及合成过程(见15.3节)。

**表6.1 库仑和交换能量转移过程的主要区别**

| 库 仑 机 理 | 交 换 机 理 |
|---|---|
| 偶极-偶极长程机理(在合适的条件下，效率超过5 nm) | 长程(碰撞的)机理(小于1 nm)，由于需要轨道重叠对距离呈指数性依赖 |
| 在刚性介质中有效(作用球动力学) | 当A和B是溶解在稀溶液中的两种物质时，在刚性介质中是禁止的 |
| 当给体和受体具有大振子强度时更快 | 速度与振子强度无关 |
| 在液体溶液中，非Stern - Volmer动力学 | 在液体溶液中，Stern - Volmer行为，更高的分散-控制极限 |
| Förster公式用于利用A和B分子的实验数据计算能量转移速率常数 | 马库斯型处理方法 |

## 6.6 桥的作用

前面的讨论凸显出连接部分(桥)在超分子结构中的给体受体之间的电子和能量转移过程中的重要地位[21,33-35]。鉴于这种重要作用，考虑它们作为分子导线的作用和它们的传导性能已成常态。然而值得注意的是，在超交换机理中的桥在能量上总是高于给体和受体，也高于在单一步骤中由给体到受体的电子通道。因此通过桥键的电子和能量转移过程无法与电子真实地通过导线移动的宏观系统相比较。然而在一些情况下，桥的能级非常低以至于成为初态和终态的中介。最终产生了电子或者能量的跳跃(如图6.13所示)且桥直接参与了这个过程。

164

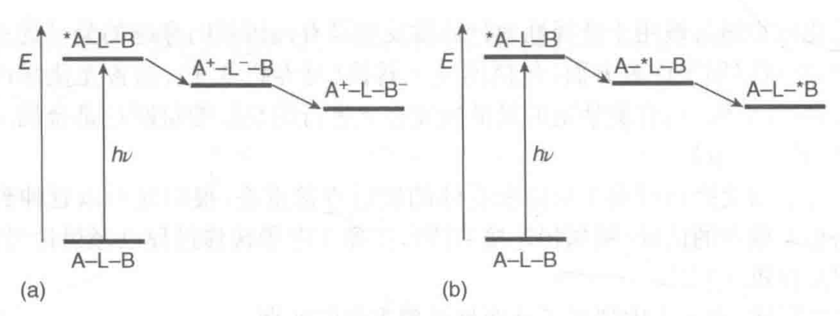



**图6.13 (a)连续的给体-桥-受体的电子转移以及(b)能量传送跳跃机制的图示**

当这种跳跃型的机理有效时，速率常数对距离的依赖性非常小。如果每次跳跃的距离相同，速率常数与跳跃次数的低次幂$N$成反比：

$$k_{el} \propto N^{-\eta}(\eta = 1 \sim 2) \tag{6.62}$$

总之，当给体/桥/受体轨道完整地混合在一起时(大的耦合限制)，桥本质上类似于不连贯的分子导向，这种情况发生在共轭的传导聚合物[36]以及遵循速度与桥的长度成反比的欧姆定律的系统上。光催化作为光化学中的重要部分，也存在着能量和电子转移过程(见专栏 6.2)。

## 6.7 催化失活

催化失活过程[见式(6.4a)和式(6.4b)]通常慢于热力学允许的电子和能量转移过程。

有两点区别需要考虑：

(1) 重原子猝灭；

(2) 顺磁性物质猝灭。

在第一种情况下，B 是可能存在于溶液中的含有重原子的物质。由于较强的自旋-轨道耦合，在遭遇物 $^*A \cdot B$ 中可能发生系间穿越：

$$^*A(T_1) + B(S_0) \rightarrow (^*A \cdot B)(T_1) \rightarrow (A \cdot B)(S_0) \rightarrow A(S_0) + B(S_0)$$

$$^*A(S_1) + B(S_0) \rightarrow (^*A \cdot B)(S_1) \rightarrow (^*A \cdot B)(T_1) \rightarrow {}^*A(T_1) + B(S_0)$$

165

我们知道重原子效应会增加辐射和非辐射跃迁、常规的自旋禁阻以及跃迁的速度。因此，这种效应用于增加吸收和发射带的强度和缩短激发态的寿命(见 3.7.2 节)。16.3 节中展示了这种效应的巧妙用途。

典型的顺磁性物质包括 $^3O_2$、$^2NO$、$^4Cr(Ⅲ)$以及 $^5Mn(Ⅱ)$。在它们当中，分子氧因为经常出现在与空气相平衡的样品中而成为最重要的一种。

**专栏 6.2：光催化**

不同作者给出的光催化定义不同[37-42]。从广义上说，它可以被定义为任何同时需要催化剂和光的反应。事实上，从吸光物质的作用上可以分为四种情况：

(1) 一种处于激发态($^*C$)的物质 C 通过化学反应激发反应物 R(效率≤1)，例如原子或者电子的转移。接下来的反应生成产物 P 并伴随着催化剂的还原[如图 6.14(a)所示]。1 mol 的催化剂在失活前能够转换的反应物的物质的量被称为转换数(TON)。根据一些作者的观点，只有这种情况才能称为光催化。

166

(2) 一种处于激发态($^*S$)的物质 S 传递能量给另一种物质 R，因此 R 被激发($^*R$)并伴随着基态 S 的形成(效率≤1)。$^*R$ 将会经历一个光物理或者光化学过程。这一过程通常被称为能量转换光敏化作用[如图 6.14(b)所示]。

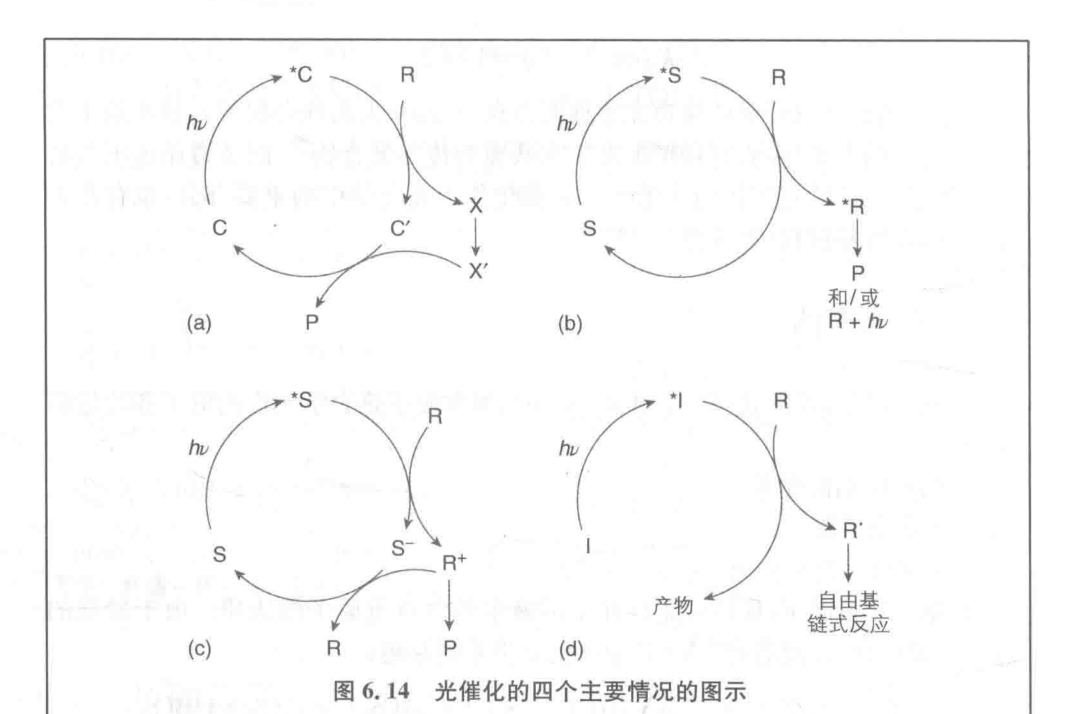



**图 6.14 光催化的四个主要情况的图示**

(3) 一种处于激发态(*S)的物质S与另一种物质经历了电子转移过程,这个过程能够生成产物或者导致再生起始化合物的逆反应,通常被称为电子转移敏化作用[如图 6.14(c)所示]。

(4) 一种处于激发态(*I)的物质I与另一种物质R反应引起连锁反应[如图 6.14(d)所示]。在这种情况下,催化剂(*R)被光激发并且R消失的效率通常比整体更大。整个过程通常称为光诱导的连锁反应,且初始物质I不会再生。

## 参考文献

1. Balzani, V., Moggi, L., Manfrin, M.F., Bolletta, F., and Laurence, G.S. (1975) Quenching and sensitization processes of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **15**, 321–433.
2. Lakowicz, J.R. (2006) *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edn, Springer, New York.
3. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., and Gandolfi, M.T. (2006) *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL.
4. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
5. Auzel, F. (2004) Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chem. Rev.*, **104**, 139–174.
6. Haase, M. and Schäfer, H. (2011) Upconverting nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5808–5829.
7. Suijver, J.F. (2008) Upconversion phosphors, in *Luminescence* (ed. C. Ronda), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
8. Parker, C.A. and Hatchard, C.G. (1963) Delayed fluorescence of pyrene in ethanol. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 284–295.

9. Parker, C.A. and Hatchard, C.G. (1962) Sensitised anti-Stokes delayed fluorescence. *Proc. Chem. Soc.*, **373–401**.
10. Singh-Rachford, T.N. and Castellano, F.N. (2010) Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation. *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 2560–2573.
11. Ceroni, P. (2011) Energy up-conversion by low-power excitation: new applications of an old concept. *Chem. Eur. J.*, **17**, 9560–9564.
12. Zhou, J., Liu, Z., and Li, F. (2012) Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1323–1349.
13. Huang, X., Han, S., Huang, W., and Liu, X. (2013) Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 173–201.
14. Cheng, Y.Y., Fuckel, B., MacQueen, R.W., Khoury, T., Clady, R.G.C.R., Schulze, T.F., Ekins-Daukes, N.J., Crossley, M.J., Stannowski, B., Lips, K. *et al.* (2012) Improving the light-harvesting of amorphous silicon solar cells with photochemical upconversion. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6953–6959.
15. Khnayzer, R.S., Blumhoff, J., Harrington, J.A., Haefele, A., Deng, F., and Castellano, F.N. (2012) Upconversion-powered photoelectrochemistry. *Chem. Commun.*, **48**, 209–211.
16. Balzani, V. (ed.) (2001) *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
17. Marcus, R.A. (1964) Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155–196.
18. Marcus, R.A. and Sutin, N. (1985) Electron transfer in chemistry and biology. *Biochim. Biophys. Acta*, **911**, 265–322.
19. Miller, J.R., Calcaterra, L.T., and Closs, G.L. (1984) Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3047–3049.
20. Paddon-Row, M.N., Oliver, A.M., Warman, J.M., Smit, K.J., De Haas, M.P., Oevering, H., and Verhoeven, J.W. (1988) Factors affecting charge separation and recombination in photoexcited rigid donor-insulator-acceptor compounds. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6958–6962.
21. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
22. Demadis, K.D., Hartshorn, C.M., and Meyer, T.J. (2001) The localized-to-delocalized transition in mixed-valence chemistry. *Chem. Rev.*, **101**, 2655–2686.
23. Newton, M.D. (2001) Electron transfer: theoretical models and computational implementation, in *Electron Transfer in Chemistry* (ed. V. Balzani), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 3–63.
24. Piotrowiak, P. (2001) Relationship between electron and electronic excitation transfer, in *Electron Transfer in Chemistry* (ed. V. Balzani), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 215–237.
25. Cotton, F.A., Allen, G.C., and Hush, N.S. (1967) Intervalence-transfer absorption. Part 1. Qualitative evidence for intervalence-transfer absorption in inorganic systems in solution and in the solid state. *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 357–390.

167

26. Balzani, V., Bolletta, F., and Scandola, F. (1980) Vertical and "nonvertical" energy transfer processes. A general classical treatment. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2152–2163.
27. Orlandi, G., Monti, S., Barigelletti, F., and Balzani, V. (1980) Triplet energy transfer to cis and trans stilbene. A quantum mechanical approach. *Chem. Phys.*, **52**, 313–319.
28. Förster, T. (1959) 10th spiers memorial lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.*, **27**, 7–17.
29. Barigelletti, F. and Flamigni, L. (2000) Photoactive molecular wires based on

metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 1–12.

30. Dexter, D.L. (1953) A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836–850.

168

31. Closs, G.L., Johnson, M.D., Miller, J.R., and Piotrowiak, P. (1989) A connection between intramolecular long-range electron, hole, and triplet energy transfers. *J Am. Chem. Soc.*, **111**, 3751–3753.
32. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito.
33. Vura-Weis, J., Abdelwahed, S.H., Shukla, R., Rathore, R., Ratner, M.A., and Wasielewski, M.R. (2010) Crossover from single-step tunneling to multistep hopping for molecular triplet energy transfer. *Science*, **328**, 1547–1550.
34. Renaud, N., Berlin, Y.A., Lewis, F.D., and Ratner, M.A. (2013) Between superexchange and hopping: an intermediate charge-transfer mechanism in poly(A)-poly(T) DNA hairpins. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 3953–3963.
35. Voityuk, A.A. (2011) Long-range electron transfer in biomolecules. Tunneling or hopping? *J. Phys. Chem. B*, **115**, 12202–12207.
36. Brédas, J.-L., Cornil, J., Beljonne, D., dos Santos, D.A., and Shuai, Z. (1999) Excited-state electronic structure of conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical approach to optical phenomena. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 267–276.
37. Kisch, H. (2013) Semiconductor photocatalysis – mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 812–847.
38. Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., and Albini, A. (2009) Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1999–2011.
39. Hoffmann, N. (2012) Homogeneous photocatalytic reactions with organometallic and coordination compounds – Perspectives for sustainable chemistry. *ChemSusChem*, **5**, 352–371.
40. Serpone, N., Salinaro, A., Emeline, A., and Ryabchuk, V. (2000) Turnovers and photocatalysis: a mathematical description. *J. Photochem. Photobiol. A*, **130**, 83–94.
41. Braslavsky, S.E. (2007) Glossary of terms used in photochemistry. 3rd edition. *Pure Appl. Chem.*, **79**, 293–465.
42. Serpone, N., Pelizzetti, E., and Hidaka, H. (1993) Heterogeneous photocatalysis. Issues, questions, some answers, and some successes, in *Photochemical and Photoelectrochemical Conversion & Storage of Solar Energy* (eds Z.W. Tian and Y. Cao), International Academic Publishers, Beijing.

# 7 分子有机光化学

169

## 7.1 引言

有机分子的光化学和光物理是一个非常重要的化学领域，已经有几十本书籍和手册来进行阐述，最近的两本权威书籍是《Photochemistry of Organic Compounds》[1]和《Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules》[2]，分别有563和1084页。一直以来光化学广泛应用于新型有机分子的合成方面，包括一些著名分子的合成过程的优化[3]。大部分人将注意力集中在使用光作为一个关键因素以促进绿色化学的发展(见15章)。在本章中，我们仅仅讨论分子有机光化学的几个选定的例子，重点在光化学和光物理联系比较紧密的体系。为了进一步讨论，特别是关于伴随基本光化学过程的化学反应，读者可以参考提到的教材。有机分子必然涉及本书其他几章讨论的大部分主题。

## 7.2 烯烃和相关化合物

### 7.2.1 基本概念

乙烯的轨道、电子排布和能级图，以及烯烃的原型都已经在2.8.2节中讨论了，我们可以看到在烯烃的吸收光谱中 $\pi,\ \pi^*$ 跃迁占主导地位。照射第一自旋允许带导致C—C的 $\pi$ 键被破坏的Franck - Condon $S_1(\pi,\ \pi^*)$ 激发态。因此，除非双键被嵌入到一个小环或分子被限制在一个刚性环境，分子不再保持立体信息和缓和周围的角坐标。基态和宽松的单重激发态之间的几何学上的巨大改变连同快速辐射衰变，解释了观察到的烯烃的荧光非常弱和适用于三重态的类似情况，因此磷光也很弱。在大部分情况下，由于单重态-三重态能隙大和弱的自旋轨道耦合作用，$S_1(\pi,\ \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi,\ \pi^*)$ 系间穿越比较慢。在三重敏化剂的帮助下，烯烃的三重光化学被广泛研究。

170

除了顺-反光异构化反应，烯烃还可以发生其他几种效率较低的反应(见表7.1)[1,2]。

表 7.1 涉及烯烃的主要光学过程

| 原　料 | 产　物 | 机　理 |
| --- | --- | --- |
| [R—CH=CH—R]* (反式) | R—CH=CH—R (顺式) | 顺反异构 |

续 表

| 原　料 | 产　物 | 机　理 |
| --- | --- | --- |
| $[\ ]^{*}$ |  | 电环化 |
| $[\ ]^{*}$ R | R | σ移位重排 |
| $[\ ]^{*}$ R R | R R | 二-π-甲烷重排 |
| $[\ ]^{*}$ + |  | 光致环加成反应 |
| $[\ ]^{*}$ + $Nu^{\ominus}$ | $\ominus$ Nu | 光诱导亲核加成 |
| $[\ ]^{*}$ + $H^{\oplus}$ | $\oplus$ H | 光诱导质子加成 |
| $[\ ]^{*}$ ± $e^{\ominus}$ | $[\ ]^{\mp\cdot}$ | 光诱导电子转移 |

### 7.2.2 双键的光异构化

在自然界(视觉,见13.2节)和科学技术界(例如,开关和人造分子机器,见10章),双键的光致异构化是一个非常重要的反应。总的来说,反式异构体在热力学上是更稳定的形式,热顺→反异构可快可慢,取决于化合物和实验条件。反→顺和顺→反异构通常可以通过合适波长的光照来实现。当每个异构体的形成速率等于它的消除速率,一个光稳态就达到了,然而,由于其他较低效率的光反应,它会慢慢被耗尽。当反式和顺式异构体的吸收在同一光谱区,持续照射一个反式或顺式种类导致一个光稳态的两个异构体的浓度[t]和[c]取决于在激发波长下它们的光致异构化量子产率和摩尔吸光系数:

171

$$[t]\varepsilon_t\Phi_{t\to c}=[c]\varepsilon_c\Phi_{c\to t} \tag{7.1}$$

许多要求烯烃的顺式异构体为基质的光环化反应的确可以从反式异构体开始引导。

对于共轭二烯和多烯,两个额外的复杂因素需要考虑。第一,关于中央单键的二烯的基态构象非常重要,正如7.2.6节中讨论的那样,这是因为这种键在激发态具有实质性的双键性质。第二,这样状态的单烯烃,其共轭体系宽松的非垂直激发态可能没有正交几何特征,但是扭角可能小于90°,特别是在约束的体系比如蛋白

质结构中。

图 7.1 显示了沿着二苯乙烯的 $S_0$、$T_1$ 和 $S_1$ 态旋转坐标的势能面的部分。一个未显示的双激发单重态 $S_2$ 位于 $S_1$ 之上的 1 000 $cm^{-1}$ 处，并且在 $S_1$ 形成最小值 90°的过程中扮演重要的角色，它通常表示为垂直激发态 $^1P^*$[4]。顺式异构体可以进行环化反应（见 7.2.3 节），从而导致二氢化（DHP）。在脂肪族烃溶液中的一些实验结果值得注意：$\Phi_{c\to t}=0.35$；$\Phi_{t\to c}=0.54$；$\Phi_{c\to DHP}=0.10$；$\Phi_t(\text{fluo})=7\times10^{-5}$；$\Phi_c(\text{fluo})=8\times10^{-5}$；在 254 nm 和 313 nm 处的光稳态分别是顺式 48%和 92%。通过绝热光反应，顺式异构体的激发导致反式异构体的发射[见 3.1.5 节，实例(a)]。

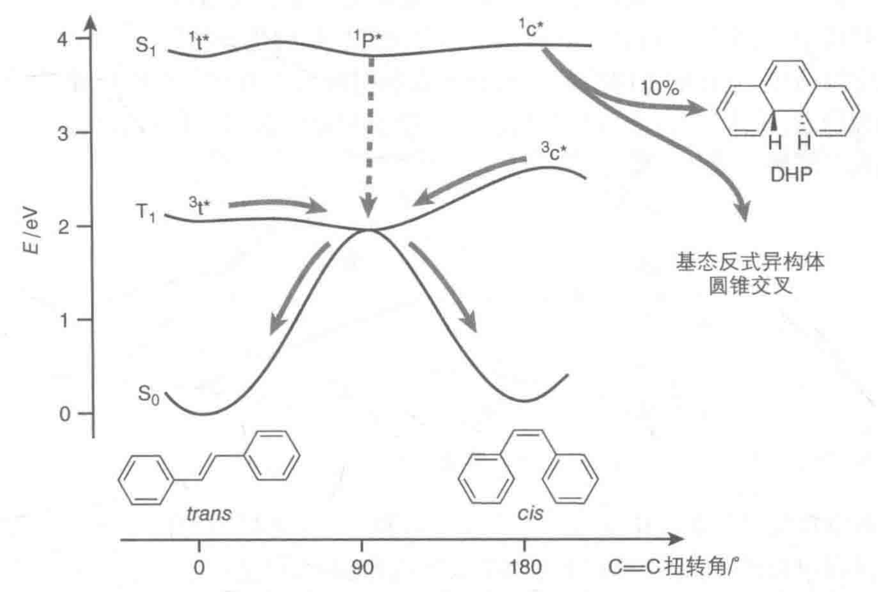



**图 7.1 对称二苯乙烯的基态和最低激发态，以及一些失活过程相关的顺反式光异构化机理的讨论的势能曲线**

许多达到飞秒时间尺度的研究已经用来尝试阐明二苯乙烯的光致异构化的细节。$^1c^*$ 和 $^1t^*$ 的寿命都非常短（分别是几皮秒和几十皮秒）。依赖荧光量子产率和寿命的温度和溶剂黏度表明 $^1c^*$ 和 $^1t^*$ 的重排必须克服一个小壁垒，其中 $^1c*$ 的壁垒完全来源于溶剂摩擦。系间穿越到三重态在低黏度介质和室温下是低效率的。单重激发态到基态的失活长期以来被认为从 $^1P^*$ 态发生[4]，照射顺式二苯乙烯造成反式二苯乙烯的快速形成（约 100 fs，速率常数约 $10^{13}$ $s^{-1}$），表明异构化从一个圆锥形交叉点开始（见 13.2.2 节），可能位于沿着一个环化反应坐标到 DHP 的过程中[5]。通过从振动平衡 $^1P^*$ 到一个避免交叉点的 $S_1$ 到 $S_0$ 面的通道预计不会快过 $10^{10}$ $s^{-1}$，然而通过一个圆锥形交叉点的通道以分子内振动弛豫的速率出现，其数量级约为 $10^{13}$ $s^{-1}$。 172

三重态能表面看起来和单重态表面能量相似。一些 ad hoc 机理（例如，“非垂直”能量转移）可以用来解释顺式二苯乙烯三重敏化作用的非经典行为，但是量子

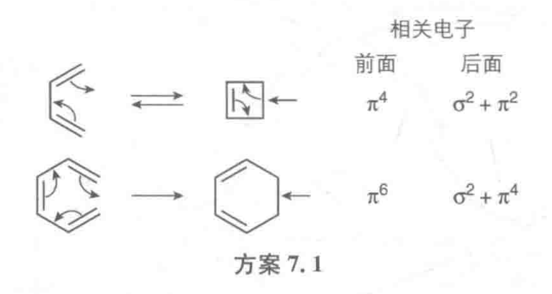
力学的计算已经表明顺式和反式二苯乙烯的能量转移行为可以被认为是建立在可用光谱数据的基础上的[6]。

反式和顺式二苯乙烯的三重态能量分别被估计是 205 kJ·mol$^{-1}$ 和 240 kJ·mol$^{-1}$，合适地选择光敏剂可以使光稳态的组成得到控制，这是由于能量低于 240 kJ·mol$^{-1}$ 的三重敏化剂的存在使能量转移到反式异构体更快。

### 7.2.3 电环化过程

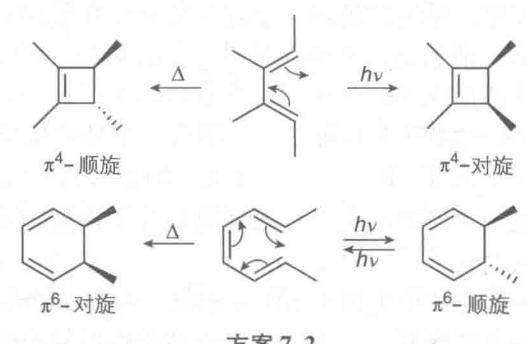
电环化过程是开环和闭环的单分子反应，涉及循环过渡态下共轭体系中 π 和 σ 键位置的变化。在方案 7.1 中给出了电环化开环和闭环反应的例子，涉及的电子也已经标示了。这样的反应可以是热发生或光化学发生的(通常是从 $S_1$ 态开始)。在热反应中，变化的方向将朝着有利于热力学更稳定的化合物的平衡位置；然而在光化学反应中，变化的方向将朝着有利于在照射波长下有较低的吸收系数的化合物的光稳态[见式(7.1)]。因此，用被二烯吸收但是不被环丁烯吸收的波长照射，使共轭二烯转化成环丁烯是正常的。

173




方案 7.1

热电环化过程和光化学电环化过程之间的第二个不同点可以在该反应的立体化学过程中看到；两种过程的类型都是立体选择性的，但是对于一个电子的给定系统，热和光化学特异性是相反的。相关的立体特征是在开环结构的 π 体系末端的原子上的取代基之间的关系(见方案 7.2)。根据著名的 Woodward－Hoffmann 轨道对称规则[7]，处于激发态的 $4n$ 电子体系通过一个对旋模式起反应，跟基态反应观察到的相反。对比之下，$4n+2$ 电子体系处于激发态时通过一个顺旋路径起反应，而处于基态时通过一个对旋路径起反应。




方案 7.2

### 7.2.4 σ移位重排

σ移位重排是周环分子内反应，它涉及通过环过渡态使一个原先没有直接连在一起的原子之间新的σ键的形成和已经存在的σ键的断裂。最重要的立体特征是不管是迁移原子还是基团都保持连接到π体系的同一个面(同面位移)。最常见的光化学σ移位重排是1,3[见式(7.2)]或1,7[见式(7.3)]H迁移，它分别涉及4个或8个电子且发生在同一侧。 [174]

(7.2)

(7.3)

### 7.2.5 二-π-甲烷反应

当两个双键通过亚甲基桥连接(或者换句话说，连接到$sp^3$杂化的碳)，光激发可以引起类似于式(7.4)和式(7.5)展示的那些重排。

(7.4)

(7.5)

灵活的无环二-π-甲烷分子倾向于从最低激发单重态开始重排，而三重态可以快速转换到基态。欠灵活的环状二-π-甲烷体系拥有长寿命的三重态，它通过三重态-三重态敏化作用迁移可以进行重排。

### 7.2.6 光致环加成反应

在环加成反应中，形成的两个σ键组成了原子间的一个新环。光化学[2+2]环加成非常普遍，对合成目的来说涉及的两个烯烃是非常让人感兴趣的。烯烃有时候通过直接照射经由一个激发单重态形成环丁烷结构[见式(7.6)]。1,3-二烯烃和1,3,5-己三烯的$S_1(\pi,\pi^*)$环加成一般效率都很低，可能是由于竞争的顺反光致异构化反应和周环反应导致的$S_1(\pi,\pi^*)$的短寿命。相比之下，1,3-二烯烃的$T_1(\pi,\pi^*)$造成了[2+2]和[4+2]环加成产物的高产率。

(7.6)

一个有趣的例子是1,3-丁二烯。在溶液里它敏化光二聚化产生了三种主要的二聚物，它们的相对丰度可以通过改变敏化剂来控制。基态的丁二烯作为反式和顺式形成的混合物存在。平衡强烈地朝着反式异构体(>90%)转移，并且两个构象互变得非常迅速，这是由于中心的C—C键基本上是一个单键(旋转壁垒约5 kJ·$mol^{-1}$，旋转速率约$10^{12}$ $s^{-1}$)(如图7.2所示)。 [175]

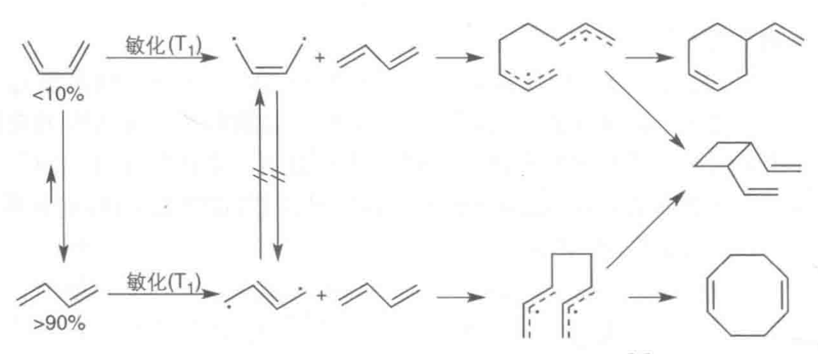



**图 7.2 1,3-丁二烯光二聚三重态敏化路径**[2]

在 $S_1(\pi, \pi^*)$和 $T_1(\pi, \pi^*)$激发态，中心的 C—C 键有一些双键的性质，因此旋转变得更难(旋转壁垒约 20 kJ·mol$^{-1}$，旋转速率约 $10^9$ s$^{-1}$)，并且两个构象没有时间去经历互变，这是因为它们的失活速率更快($S_1$ 和 $T_1$ 激发态都大于 $10^{10}$ s$^{-1}$)。在室温下反式异构体占优势，反式和顺式三重态预期都会和基态的反式二烯进行二聚化。如图 7.2 所示，乙烯基环丁烷来自反式和顺式两种构象，而乙烯基环己烯只从顺式构象得到。反式和顺式构象的三重态能分别是 250 kJ·mol$^{-1}$ 和 220 kJ·mol$^{-1}$，敏化作用产生的乙烯基环己烯的相对量上升并伴随着敏化剂三重态能量下降到 250 kJ·mol$^{-1}$。

### 7.2.7 光诱导亲核、质子和电子加成

烯烃可以引起很多的跟它们激发态的电子结构有关的其他光反应。$S_1(\pi, \pi^*)$激发态比基态容易极化得多且可以表现得像两性离子，两性离子的一端是一个强的、碳阳离子状的两电子受体，另一端是一个强的、碳阴离子状的两电子给体。因此可以预计，质子将转移到负碳离子官能团而亲核试剂将加入到碳正离子官能团[见式(7.7)]。

176

Ph $\xrightarrow{h\nu}$ Ph $\xrightarrow{CH_3OH}$ Ph H $\longrightarrow$ $OCH_3$ Ph (7.7)

因为烯烃的 $T_1(\pi, \pi^*)$态在某种程度上类似于羰基的三重态(见 7.4.2 节)，我们可以期待一个定性的类双自由基型的反应性，它类似于 $T_1(\pi, \pi^*)$的反应且基于它的中心碳自由基和其他化合物的轨道相互作用。因此，我们可以期望烯烃的 $T_1(\pi, \pi^*)$可以发生类似自由基的夺氢、加成到 $\pi$ 体系和 $\alpha$、$\beta$ 裂解反应。

此外，通过各种具体机理，$S_1(\pi, \pi^*)$和 $T_1(\pi, \pi^*)$在电子转移过程中都可以是电子受体或给体。

## 7.3 芳香族化合物

### 7.3.1 简介

在基态，由于$(4n+2)\pi$ 电子封闭外壳的存在，芳香族化合物展现了增强的热

力学稳定性。它们的最低激发态的电子结构通过MO(分子轨道)理论得到了很好的描述,正如在2.8.3节中对苯的描述。芳香族分子拥有有趣的光物理性质。除了自旋允许带外,由于自旋禁阻 $S_0 \rightarrow T_1$ 跃迁,它们可以显示吸收。它们显示了来自 $S_1$ 的强荧光,其速率常数可以通过吸收带的强度来预测[见式(3.14)]。系间穿越和内转换的速率相对较小。最低三重激发态的寿命非常长(苯和萘以秒计),因此它可以有效地参与双分子反应,包括氧猝灭(可能导致单重态氧,见专栏7.1)和流体溶液中的溶剂杂质。在3.7.2节中讨论了萘的吸收光谱、发射光谱和雅布隆斯基图。强烈影响重原子效应激发态寿命、发射量子产率和系间穿越速率常数(见表3.2)。除了荧光,像芘这样的芳香族化合物在更高浓度下展现了激基缔合物发射(见4.8节)。

**专栏7.1: 单重态氧**

单重态氧在生物和人工化学过程中是一个重要的反应物[2,8,9],在光谱学上也是一个有趣的分子(见3.7.1节)。

177

不同于大多数常见的化学物质,氧分子具有三重基态、最低激发态和属于基态电子构型的单重态(见3.7.1节)。因此,基态($^3\Sigma_g^-$)的势能曲线和最低激发态($^1\Delta_g$)是一套的(如图3.13所示)。$^1\Delta_g$ 激发态的能量非常低,只有 $95\ kJ \cdot mol^{-1}$。

在实验室环境下氧气的直接激发是困难的,这是因为它在可见或近紫外光谱区的低吸收。然而,最低能量 $^1\Delta_g$ 激发态在光化学中简称为单重态氧,可以容易地通过能量转移(见6.5节)从许多激发分子处填充转移,激发分子在下列反应中作为光敏剂:

$$^*(^1A) + {}^3O_2 \rightarrow {}^*(^3A) + {}^*(^1O_2) \tag{7.8}$$

$$^*(^3A) + {}^3O_2 \rightarrow {}^1A + {}^*(^1O_2) \tag{7.9}$$

当A的单重态-三重态间隙宽于 $95\ kJ \cdot mol^{-1}$ 时,式(7.8)是自旋允许的,并且在两个物质每次相遇时都能发生。这种情况对于有机分子的 $\pi, \pi^*$ 激发态并不少见,但是对于 $n, \pi^*$ 激发态却不太可能。式(7.9)是自旋允许的,这是因为反应物 $^*(^3A)$ 和 $^3O_2$ 的遭遇配合物有九分之一的概率成为拥有整个的单重态多重性的两种产物,它是最常用的产生单重态氧的方法(见6.2.5节)。当式(7.8)因为能量原因不能发生时,所谓的氧催化系间穿越(见6.7节)式(7.10)可以发生。

$$^*(^1A) + {}^3O_2 \rightarrow {}^*(^3A) + {}^3O_2 \tag{7.10}$$

基态的氧分子是一个非常好的电子受体和一个非常差的电子给体。还原

电位的值取决于溶剂：与 SCE(饱和甘汞电极)对比，在水里 $E^0(^3O_2/O_2^-)=-0.15$ V，而在 DMF(二甲基甲酰胺)里为 $-0.60$ V。单重态氧是一个更好的氧化剂：在水里 $E^0(^1O_2/O_2^-)=0.79$ V，而在 DMF 里为 0.34 V。大部分单重态氧相互作用涉及氧激发分子的部分电子转移和猝灭，它通过电子而不是能量转移来发生，且是在氧化还原过程中能量允许的情况下(见 4.6 节)：

$$^*(^{1,3}A)+{}^3O_2\rightarrow A^{+}+O_2^{-} \tag{7.11}$$

单重态氧 $^1O_2$ 和超氧阴离子自由基 $O_2^-$ 是非常活泼的物质，以 OH、$HO_2$ 和 $H_2O_2$ 为例，这些都是涉及氧的光反应的其他可能产物。涉及氧的光反应促成了氧和光的普遍性和产物的活性，这也导致了生命系统中材料的光降解(见 14.8 节)和"氧化应激"的产物(见 13.4 节)。

178

作为空气的一个重要组成部分，分子氧存在于光化学使用的任一溶剂中(见表 7.2)。因此，氧猝灭对寿命长于 1 ns 的激发态非常重要，例如大部分有机分子的最低单重激发态和包括那些金属配合物的所有最低三重态。这也说明了单重态氧可以容易地产生并广泛应用于各个方面，例如光动力学疗法(见 13.5.3 节)。

**表 7.2 不同溶剂中的氧浓度和 $^1\Delta_g$ 的寿命**

| 溶　剂 | $[O_2]$/(mmol/L)(1.013 bar①$O_2$) | $\tau(^1\Delta_g)/\mu s$ |
|---|---|---|
| 丙酮 | 11.4 | 45 |
| 乙腈 | 9.1 | 61 |
| 四氯化碳 | 12.4 | 900 |
| 环己烷 | 11.5 | 20 |
| 二氯甲烷 | 10.7 | 90 |
| 甲醇 | 10.3 | 9 |
| 水 | 1.39 | 4 |

数据来源于参考文献[10,11]。

单重态氧的形成和消失可以通过它的 $\lambda_{max}=1\ 270$ nm 发射带很容易地监测。从光谱角度看，激发态氧的其他弱发射带是非常有趣的，但是在光化学上是无关紧要的。由于单重态氧失活到基态是强烈禁阻的(见 3.7.1 节)，纯辐射寿命大约是 2 700 s。由于多种猝灭行为，在溶液中的寿命下降到大约几微秒到几毫秒(见表 7.2)。在 $H_2O$ 中的寿命远远短于在 $D_2O$ 中的，这是因为在单重态氧的电

① 1 bar=$10^5$ Pa。——译者注

子激发转换成振动能时，比起 O—D 模式，O—H 伸缩振动是一种更好的接受模式(见 3.3.2 节)。溶剂分子中 C—H 键的存在使得辐射衰变也受青睐。

单重态氧通过将能量转移到低于 95 kJ · $mol^{-1}$ 有更低激发态的受体分子的方式被猝灭。最著名的例子是 β-胡萝卜素的猝灭，这个过程在光合设备上扮演了一个保护叶绿素的角色。

后面将会继续介绍这个有趣的物质的新内容[12,13]。

苯和相关化合物的光化学是由取代反应占主导的，在其整个反应过程中芳香体系被保留。对于光化学反应，基态的热力学稳定性并不重要，这是因为激发态具有高能量含量且电子排布不同于基态。芳香族化合物光过程的主要类型如表 7.3[1,2]所示。

179

**表 7.3 涉及芳环化合物的主要光过程**

| 原　料 | 产　物 | 机　理 |
|---|---|---|
| $[\text{PhX}]^*$ + $Y^{\ominus}$ | PhY + $X^{\ominus}$ | 光取代 |
| $[\text{C}_6\text{H}_6]^*$ | | 光致重排 |
| $[\text{邻二甲苯}]^*$ | 间二甲苯 | 光致转换 |
| $[\text{C}_6\text{H}_6]^*$ + ‖ | | 光致环加成 |

## 7.3.2 光取代

基态的芳香族化合物经常发生亲电取代。然而，在激发态，亲核取代经常发生。观察示意图 7.3，这种行为可以很容易理解：一个电子从 HOMO(最高已占分子轨道)到 LUMO(最低未占分子轨道)的提升创造了一个亲电位点(半充满 HOMO)，它可以被亲核试剂进攻或接受来自一个合适的电子给体的一个电子。同时，半充满的 LUMO 有给电子特性。激发态(* Ar)取代反应可以通过多种机理发生，如单分子取代($S_N1$* Ar)、亲核进攻($S_N2$* Ar)、C—X 均裂和在分别存在合适的电子给体或受体时光诱导电子转移到* Ar 或从* Ar 转移。亲核进攻可以通过阴离子发生，例如 $OH^-$、$CN^-$ 或像胺类这样的中性分子。常见的离去基团有卤化物、甲醇盐和亚硝酸根离子。例子如式(7.12)~式(7.14)所示。

180

亲电/电子受体
LUMO
亲电
$h\nu$
亲核/电子供体
HOMO
基态
激发态

图 7.3 芳香族化合物的基态和激发态的光取代反应性

(7.12)

(7.13)

(7.14)

### 7.3.3 光致重排

正如 4.4.4 节中所讨论的，苯在 254 nm 处的激发通过预富烯双自由基中间体产生了两个非芳香族、环内张力大的化合物：盆苯和富烯。然而更短波长的光激发导致棱晶烷和杜瓦苯(如图 4.5 所示)。缩聚芳香体系以及杂芳族化合物发生类似式(7.15)和式(7.16)的反应。对于机理和理论研究，芳香结构的光致重排是一个有趣的领域[14]。

(7.15)

(7.16)

### 7.3.4 光致转换

181

当不添加物质照射，很多芳香族化合物发生光致异构化反应，特别是那些带有

烷基、氟或全氟烷基的。所需键的变化都包含在一个两步机理内,其涉及盆苯的形成和随后的断裂[见式(7.17)]。

(7.17)

### 7.3.5 光致环加成

在 $S_1(\pi, \pi^*)$激发态的苯不再是芳香族的。因此,它可以与烯烃发生环加成反应的一系列迷人的排列,其把芳香基转换成多环非芳香族产物。反应可能涉及1,2-(邻位或[2+2])、1,3-(间位或[2+3])或1,4-(对位或[2+4])位,如方案7.3所示。光致环加成机理的改变取决于初始材料的结构和反应条件,从而导致不同模式的反应选择性。基态电荷转移复合物或激态复合物的形成被认为是反应的第一步,然后形成二价自由基、两性离子或自由基离子对。芳香族分子或烯烃的吸电子或给电子的取代基的存在在这方面扮演了非常重要的角色。

1,2 光致环加成
hν
1,3 光致环加成
1,4 光致环加成

方案 7.3

光致环加成反应的一个重要情况是富勒烯 $C_{60}$[15]分子在电子转移过程中被广泛使用。方案7.4展示了一个例子[16]。该反应通过双自由基中间体的光化学形成来进行。最近的例子报道了事先固定在硅表面的蒽分子的[4+2] Diels Alder环加成反应[17]和二环丙基取代烯烃连接到 $C_{60}$ 的一个完全的区域选择性串联环加成[18]。 182

OMe
H
H
$CH_3$
hν
H
OMe
$CH_3$
H

方案 7.4

稠环芳香族化合物可以参与到光致环加成,例如萘和蒽。氧气下照射,1,4-

加成生成环过氧化物[见式(7.18)]。多环芳香族化合物通过光致环加成可以发生二聚化[见式(7.19)]。多环9,10位的优先[4+4]二聚化反应通过考虑轨道系数可以使之合理化。两种不同的蒽激发时杂二聚物也可以得到。蒽二聚化作用在超分子化学中的应用也已经被开发。例如,通过氢键结合中性客体分子的非环主体,经过一个分子内蒽光二聚化反应得到一个大环结构,由于空间位阻它诱导了客体分子的光释放[19]。

$h\nu$, $O_2$ (7.18)

2 $h\nu$ (7.19)

# 7.4 羰基化合物

## 7.4.1 简介

二苯甲酮和甲醛的电子结构已经在3.7.3节和4.4.5节中阐明。

183

羰基化合物的光化学很容易理解,特别是酮类和醛类。反应的激发态是 $S_1(n,\pi^*)$ 和 $T_1(n,\pi^*)$。$S_1(n,\pi^*)\rightarrow T_1(n,\pi^*)$ 的系间穿越是快速的,特别是芳酮,这是因为 $T_1(\pi,\pi^*)$ 激发态接近或低于 $S_1(n,\pi^*)$ 的存在,正如3.3.2节中所讨论的那样。因此,酮类和醛类的大部分基本光反应来源于 $T_1(n,\pi^*)$ 激发态。羰基化合物的主要类型的光反应在表7.4中做了总结。

表 7.4 涉及含氧化合物的主要的光学过程

| 原　料 | 产　物 | 机　理 |
|---|---|---|
| [t-Bu–C(=O)–CH₃]* | (CH₃)₃C· + ·C(=O)CH₃ | α-分裂(诺里什Ⅰ型反应) |
| [PhC(=O)CH₂CH₂CH₂–H]* | PhĊ(OH)CH₂CH₂ĊH₂ | 分子内H转移(诺里什Ⅱ型反应) |
| [PhC(=O)CH₃]* +H | PhĊ(OH)CH₃ | 分子间H攫取 |

续 表

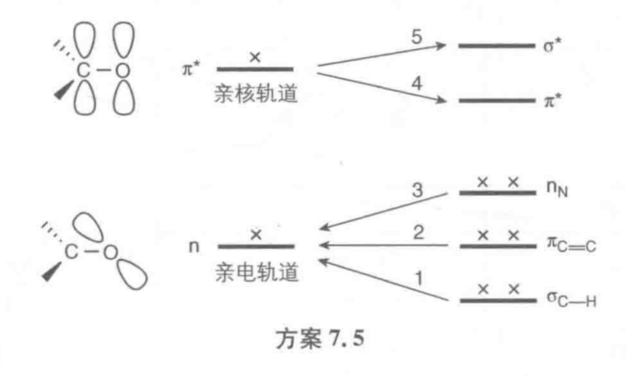
| 原　　料 | 产　　物 | 机　　理 |
| --- | --- | --- |
| [ O, H ]* + | H, O, $CH_3$, $H_3C$, $CH_3$, H, H | [2+2]环加成(氧杂环丁烷形成,Paternò-Büchi 反应) |
| [ O, Ph ]* + $e^{\ominus}$ | $O^{\ominus}$, Ph | 分子间电子转移 |

## 7.4.2 光化学基本过程

C═O 基团的 n, $\pi^*$ 态的最简单的模型假定为：非键合的 n 轨道定位于氧原子,$\pi^*$ 轨道离域在整个 C═O 基团的碳和氧原子。$\pi^*$ 轨道可以部分离域在与 C═O 基团共轭的原子之间。此外,当有同样多重性的 $\pi$, $\pi^*$ 态能量接近时,n, $\pi^*$ 态可能有一定的 $\pi$, $\pi^*$ 性质。这种混合不会影响反应的类型,但是会影响速率。当最低三重态是 $\pi$, $\pi^*$ 态时,通过一个活化转变导致一个活跃的最接近的 n, $\pi^*$ 态,反应依然可以发生。

184

如方案 7.5 所示,半充满的 n 轨道表现为可以和 $\sigma_{C-H}$、$\pi_{C=C}$、氮 n 轨道相互作用的一个亲电位点,然而半充满、高能量的 $\pi^*$ 轨道可以扮演和 $\pi^*$ 或 $\sigma^*$ 空轨道相互作用的亲核中心的角色。因此,羰基化合物的所观察到的基本光反应来源于五种基本的不同类型的轨道相互作用[2]。




**方案 7.5**

(1) n←$\sigma^2$：结合 α 到 C═O 的均裂①,从酮分子内的一个位置夺氢②,分子间的氢原子提取；

(2) n←$\pi^2$：加成到 C═C 键；

(3) n←$n^2$：电子转移；

① 这种通常导致脱羰作用的酮的均相裂解通常被称为诺里什 I 型反应。

② 在一个无约束体系中,分子间夺氢通常从 γ 位产生 1,4-双自由基开始,其可以环化得到环丁醇或经历均裂得到短链酮的烯烃和烯醇(诺里什 II 型反应)。

(4) $\pi^* \rightarrow \pi^*$：加成到 C═C 键；

(5) $\pi^* \rightarrow \sigma^*$：结合 β 到 C═O 的均裂。

有必要指出，当羰基的 n 和 $\pi^*$ 轨道同时和一个拥有比反应的 $T_1(n, \pi^*)$ 态能量低的三重态的官能团的 HOMO 和 LUMO 相互作用时，能量转移过程将会和基本光化学过程竞争。

有关基本过程的立体化学、化学选择性、区域选择性方面和基于自由基对、自由基和双自由基反应的二级热反应的机理的细节，读者需要参考两本最近的权威书籍[1,2]。

185

## 7.5 其他有机化合物的光化学

### 7.5.1 含氮化合物

7.5.1.1 概述

种类繁多的含氮有机化合物产生了很多基本的光化学过程，表 7.5 中总结了部分光化学过程[1,2]。

表 7.5 涉及含氮化合物的主要光化学过程

| 原料 | 产物 | 机理 |
|---|---|---|
| $[R-N=N-R']^*$（反式） | $R-N=N-R'$（顺式） | 顺反异构 |
| $[R-N=N-R']^*$ | $R^* + N_2 + R'^*$ | 光碎片化 |
| $[R_2C=N_2]^*$ | $R_2C + N_2$ | 光碎片化 |
| $[Ar-N_2^{\oplus}]^*$ | $Ar^{\oplus} + N_2$ | 光碎片化 |
| $[Ar-N_3]^*$ | $Ar-N + N_2$ | 光碎片化 |
| $[R-ONO]^*$ | $R-O^* + NO$ | 光碎片化 |
| $[R-NO_2]^*$ | $R^* + NO_2$ | 光碎片化 |
| $[R-NO_2]^* + H$ | $R-NO_2H$ | 光还原 |
| $R_3N + {}^*A$ | $R_3N^{\oplus} + A^{\ominus}$ | 光诱导电子转移 |
| $Ar(CN)_x + {}^*D$ | $Ar(CN)_x^{\ominus} + D^{\oplus}$ | 光诱导电子转移 |

光致异构化反应在下一部分讲述。在许多含氮有机化合物中，裂解是一个典型的基本光化学过程。在一些情况下（例如，偶氮化合物、重氮烷、偶氮二羰基化合

物、重氮苯、脂肪族和芳香族叠氮化物、亚硝酸酯)，基本步骤里最弱的键的分裂导致非常稳定的氮气分子的形成。光裂解是硝基烷烃的主要基本过程，它也可以被光还原，后一个过程在硝基芳烃里是最常见的。邻硝基基团是一种众所周知的光去除的保护基[20]。在PET过程里，胺类作为电子给体被广泛使用，然而芳腈是典型的电子受体。氮存在于金属配合物的两个极其重要的配体种类里，也就是多联吡啶和卟啉。联吡啶阳离子(如紫精)中的氮在PET过程里经常被用作电子受体[21]。

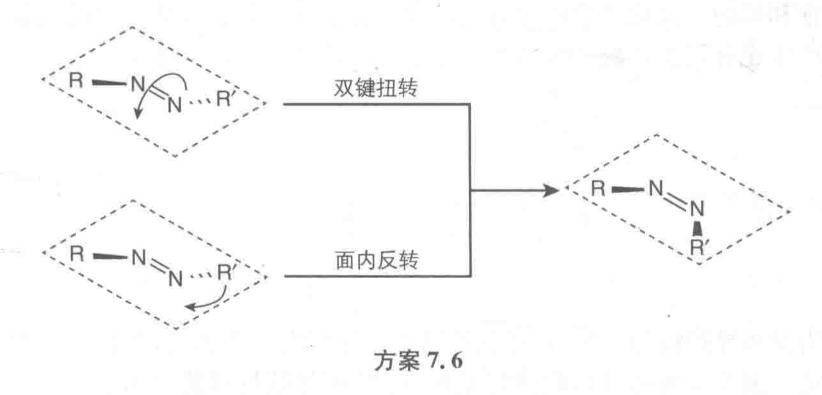
186

7.5.1.2 偶氮化合物的光致异构化

和烯烃类似，包含N═N(偶氮化合物)[22]和C═N(亚胺、肟等)键的生色团可进行顺-反异构化。由于常规的合成通常提供更稳定的反式异构体，光化学提供了制备空间上禁阻的顺式异构体的机会。得到的异构体在光稳态下的浓度反映了两种异构体和异构化的吸收特性和异构化量子产率[见式(7.1)]。

由于UV区(约320 nm)的π，π* 吸收带伴随着一个接近450 nm的弱的n，π* 带，偶氮苯和它的几乎所有的单取代衍生物都是有颜色的。转化为顺式异构体时，π，π* 带转移到较短的波长，且n，π* 的吸收强度增加。因此，反→顺异构化后，这些化合物的颜色加深。不同于那些带有氨基或羟基取代基的，大部分简单偶氮苯的顺式体足够稳定以分离。在溶液中有一个显著的波长影响量子产率。对于反→顺过程，在可见光区的n，π* 带的激发两倍于UV光区π，π* 带的激发。

与烯烃不同，在N═N或C═N化合物上的不饱和偶氮基团拥有一个n轨道上的面内孤对电子对。结果n，π* 和π，π* 激发态都参与到光致异构化的两个限制机理(方案7.6)中：① 在烯烃的情况下N═N双键的扭转；② 键级没有任何显著变化的情况下一个氮原子的面内反转。面内反转是暗异构的原因，然而光致异构化是通过反转还是通过扭曲和反转完全发生目前尚不清楚，其取决于由光激发定位的激发态。




**方案 7.6**

### 7.5.2 饱和的氧和硫的化合物

含杂原子(比如氧或硫)的饱和化合物的电子结构可以用这样的方式描述：键合轨道(σ)、反键合轨道(σ*)和非键合轨道(n)。最低激发态很有可能是(n，σ*)

187

型。由于这些态是相互排斥或弱键合的，且这些态的能量远远超过分子内的单个键解离能，所以这些化合物光激发的结果通常是键均裂。

醇类和醚类的吸收仅在短波长的 UV 区(<200 nm)。它们到更长波长的辐射的透光性使得它们在许多光化学反应中是非常有用的溶剂，但是对于一些种类的化合物(比如酮)的激发态是有反应性的。

不同于醚，二烷基过氧化物(RO—OR)吸收更长波长的 UV 照射(高达约 350 nm)。照射过氧化物通常导致氧-氧键断裂，因此它们可被用作进一步反应的烷氧基的一个有用的来源，比如乙烯基聚合的引发(见 14.8.1 节)。

比起对应的氧化合物，硫化合物的吸收发生在更长的波长且有着更大的摩尔吸光系数。二烷基硫醚($R_2S$)光裂解产生烷基自由基(R·)和烷烃生成硫中心自由基(RS·)。二硫化物(RS—SR)不如在其光化学反应中的过氧化物有用，部分是因为碳硫键裂解和硫硫键裂解相互竞争，但是大部分是因为生成硫中心自由基比氧类似物的活性小。

### 7.5.3 卤化物

氯和溴分子在烃类溶剂中的吸收光谱分别为 $\lambda_{max}=330$ nm 和 420 nm。经光激发，它们很容易发生均裂裂变。在烷烃的存在下，氯原子的形成伴随着形成自由基的攫氢反应。

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl^* + Cl^* \tag{7.20}$$

在不存在自由基捕获剂的情况下，接下来的链反应可能有大于 $10^6$ 的量子产率。

$$Cl^* + RH \rightarrow HCl + R^* \tag{7.21}$$

$$R^* + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl^* \tag{7.22}$$

不饱和烃的光氯化通常伴随着取代和重排反应。芳香族化合物的光氯化可以有效地产生充分氯化产物。苯转变为 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷的量子产率大于 1 000：

$$\xrightarrow[Cl_2]{h\nu} \tag{7.23}$$

188

作为立体异构物的一种，林丹长期以来被用作农业杀虫剂，并作为药物治疗虱子和疥疮。因为发现林丹影响神经系统、肝脏和肾脏且可能是致癌物，所以 2009 年根据关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约，林丹被禁止在生产和农业上使用。

*N*-溴代琥珀酰亚胺是一个常见的溴化剂，激发时其产生一个溴原子和一个琥

珀酰亚胺基团：

$$\text{N-溴代琥珀酰亚胺 (N—Br)} \xrightarrow{h\nu} \text{琥珀酰亚胺基 (N}\cdot\text{)} + \cdot\text{Br} \quad (7.24)$$

这两个产物可以促进链反应。

氯甲烷仅仅在远 UV 区($\lambda_{max}=173$ nm)有吸收，但是溴或碘的化合物有更长的波长吸收。碘甲烷和碘仿分别在 258 nm 和 349 nm 有 $\lambda_{max}$。多卤代甲烷到烯烃的光化学加成是一个众所周知的反应。有效裂解优先发生在最弱的碳-卤键，加合物的形成涉及一个链反应。

在简单的卤代芳烃中，$\pi,\pi^*$ 和 $\sigma,\sigma^*$ 吸收带是重叠的，拖尾超过 250 nm。当溴和碘取代基存在时(重原子效应，见 3.7.2 节)，系间穿越是快速有效的。当激发态的能量大于相应的 C—X 的解离能时，单重态和三重态都发生 C—X 键均裂。

**专栏 7.2：固态光化学**

在一个关于无溶剂有机化学的著名综述中[24]，几年前作者们注意到即使因为溶剂使用的特殊原因而无法找到溶剂，化学家还是经常在溶液中进行反应。他们指出在很多情况下，固态有机反应比起在溶液里反应效率和选择性更高，这是由于晶体分子排列的紧密和规律。此外，无溶剂的固态反应有很多优点：减少污染、成本低、过程和后处理简单。这些因素在工业上尤其重要。当在固态反应上要求更高的选择性时，主客体化学技术可以有效地应用。客体化合物和一个手性主体的固态反应形成包合配合物晶体，它可以给出一个光学活性反应产物。作者们[24]进一步陈述："虽然热和光化学反应可以选择性地在包结物晶体中进行，但后者的选择性通常比前者更高。"

在那篇论文里[24]，它表明不仅光二聚化和光聚合如预期那样在固态很容易发生，而且在溶液中反应的大多数种类的光反应可以在固态有利地反应：光致环化、光致重排、光致异构化、光溶剂分解、光衍生羰基化、不同分子之间的光致加成、手性分子的对映选择性光反应、手性包结晶体的非手性分子和它们的手性晶体的非手性分子。

正如 15 章讨论的那样，塑造有机合成未来的推动力之一是促进符合绿色化学原则的环境友好型过程。环境友好型溶剂的使用[25]，只要有可能，无溶剂的化学过程的使用都是在这个方面一个基本的步骤。

因此，固态光化学反应继续成为一个主要感兴趣的话题并不令人惊讶，不幸的是，由于篇幅的限制，这里不能讨论更多细节。在其他章节，特别是在 14 章和 16 章，讨论了一些固态材料的光化学和光物理研究的最新进展。

189

## 参考文献


1. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
2. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, CA.
3. Albini, A. and Fagnoni, M. (eds) (2010) *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
4. Balzani, V. and Scandola, F. (1991) *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, New York.
5. Bearpark, M.J., Bernardi, F., Clifford, S., Olivucci, M., Robb, M.A., and Vreven, T. (1997) Cooperating rings in cis-stilbene lead to an $S_0/S_1$ conical intersection. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3841–3847.
6. Orlandi, G., Monti, S., Barigelletti, F., and Balzani, V. (1980) Triplet energy transfer to *cis* and *trans* stilbene. A quantum mechanical approach. *Chem. Phys.*, **52**, 313–319.
7. Woodward, R.B. and Hoffmann, R. (1969) The conservation of orbital symmetry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 781–853.
8. Montagnon, T., Tofi, M., and Vassilikogiannakis, G. (2008) Using singlet oxygen to synthesize polyoxygenated natural products from furans. *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1001–1011.
9. Ogilby, P.R. (2010) Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3181–3209.
10. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., and Gandolfi, M.T. (2006) *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL.
11. Wilkinson, F., Helman, W.P., and Ross, A.B. (1995) Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, 663–677.
12. Gallavardin, T., Armagnat, C., Maury, O., Baldeck, P.L., Lindgren, M., Monnereau, C., and Andraud, C. (2012) An improved singlet oxygen sensitizer with two-photon absorption and emission in the biological transparency window as a result of ground state symmetry-breaking. *Chem. Commun.*, **48**, 1689–1691.
13. Asadirad, A.M., Erno, Z., and Branda, N.R. (2013) Photothermal release of singlet oxygen from gold nanoparticles. *Chem. Commun.*, **49**, 5639–5641.
14. Bryce-Smith, D. and Gilbert, A. (1976) The organic photochemistry of benzene – I. *Tetrahedron*, **32**, 1309–1326.
15. Foote, C.S. (1994) Photophysical and photochemical properties of fullerenes. *Top. Curr. Chem.*, **169**, 347–363.
16. Vassilikogiannakis, G. and Orfanopoulos, M. (1997) [2+2] Photocycloadditions of *cis/trans*-4-propenylanisole to $C_{60}$. A step-wise mechanism. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4323–4326.
17. Fabre, B., Bassani, D.M., Liang, C.-K., Ray, D., Hui, F., and Hapiot, P. (2011) Anthracene and anthracene:$C_{60}$ adduct-terminated monolayers covalently bound to hydrogen-terminated silicon surfaces. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14786–14796.
18. Tzirakis, M.D., Alberti, M.N., and Orfanopoulos, M. (2011) Photocycloaddition of biscyclopropyl alkenes to $C_{60}$: an unprecedented approach toward *cis*-1 tricyclic-fused fullerenes. *Org. Lett.*, **13**, 3364–3367.
19. Molard, Y., Bassani, D.M., Desvergne, J.-P., Horton, P.N., Hursthouse, M.B., and Tucker, J.H.R. (2005) Photorelease of an organic molecule in solution: light-triggered blockage of a hydrogen-bonding receptor site. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1072–1075.
20. Pellicciolі, A.P. and Wirz, J. (2002)


190

Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 441–458.
21. Monk, P.M.S. (1998) *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4′-bipyridine*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
22. Bandara, H.M.D. and Burdette, S.C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1809–25.
23. Cembran, A., Bernardi, F., Garavelli, M., Gagliardi, L., and Orlandi, G. (2004) On the mechanism of the *cis–trans* isomerization in the lowest electronic states of azobenzene: $S_0$, $S_1$, and $T_1$. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3234–3243.
24. Tanaka, K. and Toda, F. (2000) Solvent-free organic synthesis. *Chem. Rev.*, **100**, 1025–1074.
25. Sheldon, R.A. (2005) Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chem.*, **7**, 267–278.
26. Garcia-Garibay, M.A. (2007) Molecular crystals on the move: from single-crystal-to-single-crystal photoreactions to molecular machinery. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8945–8947.

191

# 8 金属配合物的光化学和光物理

## 8.1 金属配合物

金属配合物是由一大类分子组成的，这类分子有时又被称为配位化合物。它们和超分子化学同时发展，当配位化合物的概念延伸到可以在一定组织水平(生物学方面)上表征其缔合的任何一种分子时，金属配合物和不包含金属的配位化合物之间的光化学行为的相似之处已有所讨论[1]。

大多数金属配合物是基于 d 区金属元素，但是人们对包含镧系离子的金属配合物在光物理方面的性能也是很感兴趣的。根据中心金属原子和配体所带电荷多少，金属配合物可分为阳离子型、阴离子型和非离子型三类。其电子结构、分子轨道图和转换类型已在 2.9 节加以说明，几个典型金属配合物的雅布隆斯基图也在 3.7 节中进行了说明。

## 8.2 光物理性能

为了更好地讨论金属配合物，首先要指出其与有机分子之间的主要区别[2,3]。有机分子通常有一个内层基态电子构型，即单重态基态，通常用 $S_0$ 表示(见 3.2 节)。当电子从低能分子占据轨道激发到高能未占据轨道，则会同时出现单重态和三重态激发态($S_1$ 和 $T_1$，$S_2$ 和 $T_2$ 等)。通常情况下，三重态能量都比相应的单重态能量低，是因为轨道上未成对电子自旋平行时，电子间的斥力很小。因此，有机

192

分子的最低激发态通常是三重态($T_1$)，有不同于基态的多样性(如图 3.5 所示)。对于过渡金属配合物，情况是明显不同的。确实有几种过渡金属配合物，其基态电子构型包含未充满电子的简并轨道，根据洪德定则，基态电子构型具有多样性。

另外一个区别是，除了少数例外，有机分子不包含重原子，因此表现出自旋-轨道耦合的低自由度。相比之下，过渡金属配合物中金属原子的出现很大程度上提高了自旋-轨道耦合的自由度。如果过渡金属配合物中的金属元素属于第二、第三过渡系，则上述现象就更加明显。例如，含铂元素的配合物具有和自旋允许吸收峰强度相似的自旋禁阻吸收峰。对于具有单重态基态 $S_0$ 的配合物，从 $S_1 \rightarrow T_1$ 的系间穿越效率接近于 1，荧光量子产率接近于 0。另外，$T_1 \rightarrow S_0$ 的磷光和系间穿越的速率常数都大于有机分子。例如，77 K(不会出现双分子失活过程)时的刚性化合物，萘的最低自旋禁阻激发态的寿命大于 1 s，而$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(bpy＝2，2′-联吡啶)的最低自旋禁阻激发态的寿命是微秒级的，自旋-轨道耦合数的不同可以作为

上述现象的解释之一。

## 8.3 光化学反应性

分子的化学反应主要是由其电子排布决定的。我们知道，在过渡金属配合物中，由于中心原子的 d-电子构型，它们的热反应速率的变化范围很大，可以定性（或半定量）解释。例如，基态八面体结构可以向其他任何过渡态转变的现象可以用来解释$(t_{2g})^6$ 八面体配合物的动力学惰性。

相对于基态来说，激发态的电子排布或多或少有所改变，因此，反应活性也会发生变化。例如，第 2 章提到的八面体配合物中 $\pi_M(t_{2g})\rightarrow\sigma_{M^*}(e_g)$的转变（如图 2.25 和图 2.28 所示）。由于这些转变的金属中心特性，在相应的激发态中，配体和金属中心的电荷分布大体上不发生变化。因此，在分子内氧化还原过程中配合物的基态通常是稳定的（金属-配体之间配位键的均裂），对于具有金属中心的配合物的氧化还原分解过程，其激发态也被期望是稳定的。但是，$\sigma_{M^*}(e_g)$轨道是强的 $\sigma$ 反键轨道，此轨道上电子的出现有削弱金属-配体键的趋势，进而促进了配体取代反应。而可用于形成配位键的 $\pi_M(t_{2g})$空轨道可以与新配体结合。注意，以上提到的不适用于分子内构型转变的情况，如 Cr(Ⅲ)配合物中$^4A_{2g}(t_{2g})^3\rightarrow{}^2E_g(t_{2g})^3$ 的转变。

193

正如 2.9 节提到的，激发态金属配合物的电荷转移是从主要集中在配体的分子轨道到主要集中在金属（LMCT，配体到金属的电荷转移）的分子轨道，或者从主要集中在金属的分子轨道到主要集中在配体（MLCT，金属到配体的电荷转移）的分子轨道（如图 2.28 所示）。这种转变引起了中心金属和配体之间电子电荷的径向再分配，从而使氧化态发生变化。另外，激发态金属配合物的电荷转移将会引起氧化还原过程，导致配体被还原、金属被氧化，或者金属被还原、配体被氧化。下面几个因素会影响到激发态金属配合物的电荷转移产生氧化还原过程的趋势：① 金属和配体的较高和较低氧化态的稳定性；② 照射产生的电荷转移的有效数；③ 电荷转移是否集中在配位原子（或原子团）上，或者离域于一个大的配体，甚至几个配体；④ 环境因素（笼罩效应、溶剂活性等）。激发态电荷转移的其他特点也应指出。因为电荷转移过程，金属的氧化态发生变化，所以，惰性配合物可能会变成不稳定的配合物，从而导致配合物分解。例如，Co(Ⅲ) 配合物到 Co(Ⅱ)的配体-金属电荷转移将释放所有的配体，是因为 $\sigma_{M^*}(e_g)$轨道上有一个电子，Co(Ⅱ) 配合物是动力学不稳定的，不管其在 CT 转移中的参与。金属到配体的电荷转移增加了金属中心的正电性，从而促进了外部配体对金属的亲核性进攻。电荷转移也有可能会引起包含 $H_2O$、$NH_3$、CNH 等原生配体的配合物酸强度的巨大变化（见 4.7 节）。

分子间的电荷(CT)转移也会出现。例如，在离子对体系中，分子间电荷转移使体系发生氧化还原反应，此过程导致配合物还原态的形成，如果配合物阳离子不稳定，其将会分解。当然，氧化还原过程的发生依赖于离子对的固有性能和环境因

素。同样地，电荷转移向溶剂的转变会产生配合物的氧化型和溶剂化电子。

配体中心(LC)或分子内配体可能主要集中在配体体系，其由电子转移产生的激发态出现在两个分子轨道之间(如图 2.28 所示)。由于配体的种类繁多，很难一般性地预测配体中心激发态的活性。大致上，配体中心转变既不会直接改变配体和金属之间的电荷分配，也不会影响配合物的键的结构。但是，配体电子结构的改变会引起其给体和受体性能、平衡构型、偶极矩及酸强度等的很大变化，这些会影响到配合物的稳定性。

194

基于对过渡金属配合物不同激发态的固有活性的推测，人们对制定规则来预测已知键型受激发时发生反应的类型很有兴趣。但是，必须再次指出，以电子方式，根据局部电子构型给激发态分类只是一种近似方法，虽然人们认为局部电子构型是决定一个态(用金属或配体来标志轨道)的主要因素。更重要的是，电子转移类型和光反应类型之间并没有必然存在的普遍联系，正如已经讨论过的，通过照射可以直接得到激发态，而激发态在反应之前可能会发生非辐射的失活过程。因此，可能会形成其他(较低)的激发态，其与最初的激发态可能会有本质的区别(例如，电子转移激发态转变成失活的金属中心激发态)。由反应类型取决于发生反应的激发态的固有性质，进而得到相关的结果是没有任何意义的，例如，“电荷转移键的非辐射过程→氧化还原反应”或“金属中心键的非辐射过程→置换或相关的反应”。同样地，光反应中氧化还原过程或配体置换的发生不能证明受激发的键中电荷转移和配体效应的特点[2,3]。

事实上，一种配合物的光化学和光物理行为是内在的化学反应性和电子态辐射、非辐射的失活方式之间的一种复杂的平衡，此电子态是基态和非辐射产生的态之间的中间态。关于光化学行为和制定规则的预测需要决定平衡的所有元素的更详细的信息。

## 8.4 电化学与光化学的关系

尽管一个金属化合物不能认为是一个真正的超分子(5.4 节、图 5.7)，但实际上这些化合物的氧化和还原过程都体现在金属和配体上(甚至在一个单一的配体上)[4]。氧化中的 HOMO(最高占有分子轨道)轨道通常是 MC，然而，还原中的 LUMO(最低未占分子道)轨道通常是 MC 或 LC，这取决于相对能级。当配位场足够强并且(或者)配体可以轻易地被还原时，LUMO 大都在配体上。当配位场比较弱并且(或者)配体不能轻易地被还原时，LUMO 可能是 MC。当氧化还原过程中的 HOMO 和 LOMO 轨道与最低激发态的能量也有关时，电化学势和光谱学能之间存在相关性[5,6]。我们可以通过金属化合物的氧化或者还原过程中所发生的变化得到一些重要的信息，这有助于理解激发态行为，如下面的几个例子所示。

195

### 8.4.1 钴(Ⅲ)配合物

在几种情况下，氧化和(或者)还原过程会导致化合物的完全分解。带有胺配

体的 Co(Ⅲ)配合物是典型的例子,例如$[Co(NH_3)_6]^{3+}$和$[Co(en)_3]^{3+}$[7]。在金属上发生还原会导致化合物分解。由于反键轨道上电子的存在,相应的 Co(Ⅱ)化合物确实很不稳定。

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{+e^-} [Co(NH_3)_6]^{2+} \xrightarrow{+6H_3O^+} Co^{2+}(aq) + 6NH_4^+ + 6H_2O \tag{8.1}$$

当金属离子位于笼状配体中间时,电化学行为变化很大。图 8.1 是$[Co(sep)]^{3+}$(sep=坟墓胺)的例子,一个 Co(Ⅲ)胺化合物的笼状结构,该化合物的 Co(Ⅲ)/Co(Ⅱ)还原过程是可逆的,因为配体的笼状结构使配位的氮原子围在被还原的金属周围。

$$[Co(sep)]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(sep)]^{2+} \tag{8.2}$$



**图 8.1 Co(Ⅲ)与作为螯合配体的乙二胺(en)和坟墓胺(sep)的结构式**

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$和$[Co(sep)]^{3+}$的光化学行为反映了对电化学还原的不同响应。正如预期的,$[Co(NH_3)_6]^{3+}$和$[Co(sep)]^{3+}$有非常相似的吸收光谱,因为这两个例子中 Co(Ⅲ)都与六个胺配位。在 254 nm(即在 LMCT 带)下一激发,$[Co(NH_3)_6]^{3+}$就会发生 $\Phi=0.16$ 的氧化还原分解,然而,$[Co(sep)]^{3+}$是光不敏感的($\Phi<10^{-6}$),大概是因为反面的电子从被还原的金属转移到被氧化的配体超过了笼状配体的分解。

### 8.4.2 铜(Ⅰ)配合物

196

一些化合物一旦发生电化学还原或者氧化,结构就会变化。Cu(Ⅰ)四配位的四面体化合物如$[Cu(phen)_2]^+$(phen=1,10-邻菲罗啉)(见方案 8.1),体现出较差的可逆 MC 氧化。这种行为归因于 Cu(Ⅱ)有通过溶剂分子配位形成八面体的较强趋势。当 phen 被它的 2,9-二甲基衍生物 dmphen 取代时,MC 氧化过程是可逆的,并且会被取代,具有正的电势。这个变化是由于配位氮原子的 α 位取代基阻碍了几何结构变化,并且阻止了金属离子形成快速的溶剂配位。



**方案 8.1**

这些化合物的 MLCT 激发态在形式上是 Cu(Ⅱ),可以扭曲变成能与溶剂分子配位的平面结构[8,9]。光引发的 X 射线瞬时吸收光谱确实表明$[Cu(dmphen)_2]^+$从基态到激发态的$[Cu^{2+}(dmphen)(dmphen^-)]^+$时会经历四面体到四角形的扭曲,在快速恢复成$[Cu(dmphen)_2]^+$的基态之前,在乙腈和甲苯中,扭曲的呈四角形的 MLCT 激发态使其形成五配位类型,但是 Cu—N 键键长大不相同[10]。由于 Cu(Ⅰ)配合物[11]的强荧光性[9],其电子激发态的特点是非常有吸引力的话题。

### 8.4.3 钌(Ⅱ)多吡啶配合物

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$是一大类包含成百上千种不同的多吡啶配体配合物的原型,有几种多吡啶配体在方案 8.1 中列出,能和十几种过渡金属形成配合物[4,12,13]。因此,详细的考虑$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的电化学性能是值得的。

197

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$在乙腈中的循环伏安图(相对于 Ag/AgCl 电极)如图 8.2 所示,其显示了一个氧化过程和三个还原过程,全部都是单电子的和可逆的。氧化还原电势几乎不受溶剂的影响。在水中,对于标准氢电极(NHE),1.26 V 时发生氧化反应,−1.28 V 时发生第一个还原反应。

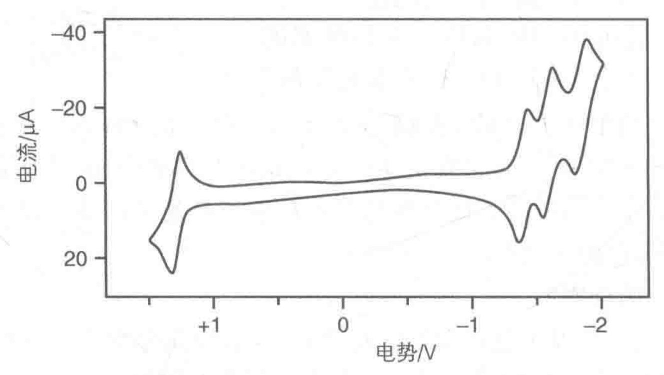



**图 8.2 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$在乙腈中的循环伏安曲线（电位相对于 Ag/AgCl 电极）**[6]

氧化反应是 MC 激发并使 Ru(Ⅲ)化合物形成低自旋的$\pi_M(t_{2g})^5$构型和惰性配体取代过程。在一般的溶剂中(例如乙腈),只有第一个 MC 氧化过程才能在可用的势能窗口中看到。但是,−70℃时在 $SO_2$ 溶液中参与配体氧化的其他过程也能观察到[14]。

在配体的$\pi^*$轨道会发生$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的还原。因此,形成了还原型,其保持了低自旋的$\pi_M(t_{2g})^6$构型,是化学惰性的,而且此还原过程是可逆的。已经得到了在单一螯合环的局部轨道上发生还原过程的充足证据,所以,还原型最好描述为包含 bpy 基本配体的 Ru(Ⅱ)配合物$[Ru^{2+}(bpy)_2(bpy^-)]^+$。在势能可用的范围内常常能观察到几个还原过程。

在−54℃的 DMF 中,−2.85～−1.33 V[相对于标准甘汞电极(SCE)]范围内可以看到多达六个$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的循环伏安曲线。其归属于 bpy 配体的第一和第二还

原，产生了表示为$[Ru^{2+}(bpy^{2-})_3]^{4-}$的配合物[15]。在包含$\pi^*$轨道[6]具有不同能量的多吡啶配体的混合配体配合物中，受体的轨道在还原过程中定域化是非常明显的。

因为Ru(Ⅱ)多吡啶配合物的还原常常发生在配体上，基态的还原势能和单独配体的还原势能大体上是相关的。但是，配位配体接受电子的能力也依赖于其向金属转移的电荷数量或从其他配体通过$\sigma$和$\pi$键传递而接收的金属的电荷数量。

198

多吡啶配合物的氧化过程通常存在于金属轨道$\pi_M(d)$中一个电子的去除。但是，氧化势能再次被配体的特性影响，这是因为集中在金属上的电荷数量被配体的$\sigma$和$\pi$轨道性能所控制。对于同一系列的配体来说，吸电子基团的出现增加了氧化电势，当然，给电子取代基出现时，情况相反。在大多数只包含多吡啶配体的配合物中，Ru(Ⅲ)/Ru(Ⅱ)的还原势能下降到大约1.25 V(相对于SCE，乙腈溶液)的窄范围内[6]。一个bpy配体被两个$Cl^-$离子取代得到$[Ru(bpy)_2Cl_2]$使电势降低到+0.32 V，而CO配体中强的$\pi$电子受体使还原电荷增加到大于+1.9 V。

在MO的能量不改变还原或氧化状态的假设中(库普曼斯定理)，参与还原过程的$\sigma_M^*$和$\pi_L^*$分子轨道分别是参与MC和MLCT转变的轨道。因此，第一步还原的可逆性证明了LC的LUMO轨道，也意味着(第一近似值)最低激发态是LUMO轨道。一般来说，在电化学和光谱学数据之间有很大的相关性[5,6]。如图8.3所示，有几种Ru(Ⅱ)的多吡啶配合物，其用$\Delta E_{ox-red}$表示的吸收和发射能之间

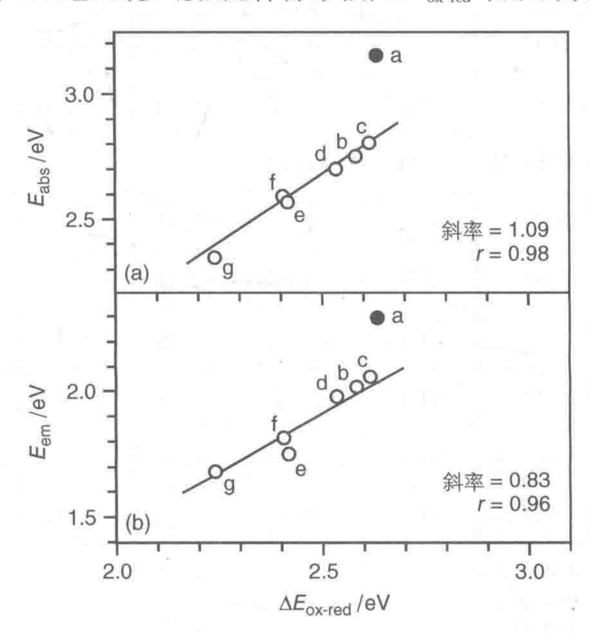



**图8.3 (a)吸收和(b)发射光谱最大值之间的相互关系以及电化学数据[$\Delta E_{ox-red}$见式(8.3)](a: $[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$; b: $[Ru(i\text{-}biq)_2(bpy)]^{2+}$; c: $[Ru(phen)_3]^{2+}$; d: $[Ru(bpy)_2(4,4'\text{-}dph\text{-}bpy)]^{2+}$; e: $[Ru(bpy)_2(bpym)]^{2+}$; f: $[Ru(bpy)_2(pq)]^{2+}$; g: $[Ru(bpy)_2(biq)]^{2+}$)[6]**

199 有线性相关性。$\Delta E_{ox\text{-}red}$ 是用来测量配合物中第一氧化过程和第一还原过程之间电势能量的不同。例如，在$[Ru(bpy)_3]^{2+}$中，

$$\Delta E_{ox\text{-}red}=e[E^0([Ru(bpy)_3]^{3+/2+})-E^0([Ru(bpy)_3]^{2+/+})] \tag{8.3}$$

在不遵循线性相关性的配合物中，最低激发态与 MLCT 有本质的不同。的确，对于$[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$(i-biq=3,3′-二异喹啉)，最低激发态是 LC(见下文)。

总之，控制激发态氧化还原电势的因素被了解了，而且能够通过改变金属和配体来进行操作。有成千上万种多吡啶配合物可供使用，尤其是 Ru(Ⅱ)配合物(见表 8.1[4,6,12,13])，而且数量在继续增加。在需要同系列的强的氧化剂和还原剂的系统的研究中，这些化合物是非常有用的。

**表 8.1 室温下一些多吡啶配合物的基态和激发态的还原电势**

| 配 合 物 | 溶 剂 | 参比电极 | $E_{ox}$/V | $E_{red}$/V | $^*E_{ox}$/V | $^*E_{red}$/V | $E_{00}$/eV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ⓐ | DMF | NHE | >+1.6 | −0.25 | >−0.1 | +1.46 | 1.71 |
| $[Cr(phen)_3]^{3+}$ⓐ | $H_2O$ | NHE | — | −0.25 | — | +1.46 | 1.71 |
| $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ⓑ | $H_2O$ | NHE | +1.26 | −1.28 | −0.86 | +0.84 | 2.12 |
| $[Ru(phen)_3]^{2+}$ⓑ | $H_2O$ | NHE | +1.26 | −1.36 | −0.92 | +0.82 | 2.18 |
| $[Ru(biq)_3]^{2+}$ⓑ | $CH_3CN$ | NHE | +1.47 | −0.73 | −0.26 | +0.83 | 1.73 |
| $[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$ⓑ | $CH_3CN$ | NHE | +1.12 | −1.51 | −1.18 | +0.79 | 2.30 |
| $[Rh(phen)_3]^{3+}$ⓒ | $H_2O$ | NHE | >+1.5 | −0.75 | >−1.3 | +2.00 | 2.75 |
| $[Os(bpy)_3]^{2+}$ⓐ | $H_2O$ | NHE | +0.83 | −1.18 | −1.02 | +0.67 | 1.85 |
| $[Os(phen)_3]^{2+}$ⓐ | $H_2O$ | NHE | +0.82 | −1.21 | −0.96 | +0.57 | 1.78 |
| $[Ir(bpy)_3]^{3+}$ⓐ | $H_2O$ | NHE | +2.17 | −0.76 | −0.64 | +2.05 | 2.81 |
| $[Ir(tpy)_2]^{3+}$ⓐ | $CH_3CN$ | NHE | >+2.4 | −0.77 | >−0.3 | +1.94 | 2.71 |
| $[Cu(dpp)]^{+}$ⓓ | $CH_3CN$ | NHE | +0.69 | −1.68 | −1.11 | +0.12 | 1.80 |

ⓐ数据来源于参考文献[16]；
ⓑ数据来源于参考文献[6]；
ⓒ数据来源于参考文献[12]；
ⓓ数据来源于参考文献[17]。

### 8.4.4 激发态氧化还原电势

我们就这一重要话题对$[Ru(bpy)_3]^{2+}$进行了讨论。但是，从原则上来讲，对下面讨论的总结可以延伸到其他任何一种分子上。

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的最低的$^3$MLCT激发态，以后简单地用$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$表示，寿命足够长($\tau\approx1\ \mu s$)使其遇到其他的溶质分子，而且具有合适的性能去充当能量给体、电子给体或电子受体的角色。 200

在能量转移过程中$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$的可用能量是2.12 eV，从式(4.6)和式(4.7)可得其还原和氧化电势分别是+0.84 V和−0.86 V(相对于标准氢电极，在水中)。由此得到$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$同时是一种好的能量给体[见式(8.4)]、好的电子给体[见式(8.5)]、好的电子受体[见式(8.6)]的结论。

$$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}+Q\rightarrow[Ru(bpy)_3]^{2++}+{}^*Q \quad 能量转移 \quad (8.4)$$

$$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}+Q\rightarrow[Ru(bpy)_3]^{3+}+Q^- \quad 氧化猝灭 \quad (8.5)$$

$$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}+Q\rightarrow[Ru(bpy)_3]^{+}+Q^+ \quad 还原猝灭 \quad (8.6)$$

这三个过程存在潜在的竞争关系，但是根据一般热力学的要求，对于给出的$Q$，三个中只有一个被允许。

图8.4总结了配合物的不同形式之间有力的链接。当不止一个过程是热力学所允许的时，动力学因素通常会非常不同，表现为电子转移比能量转移有利，其中包含两个电子的转移(见6.5.1节)。

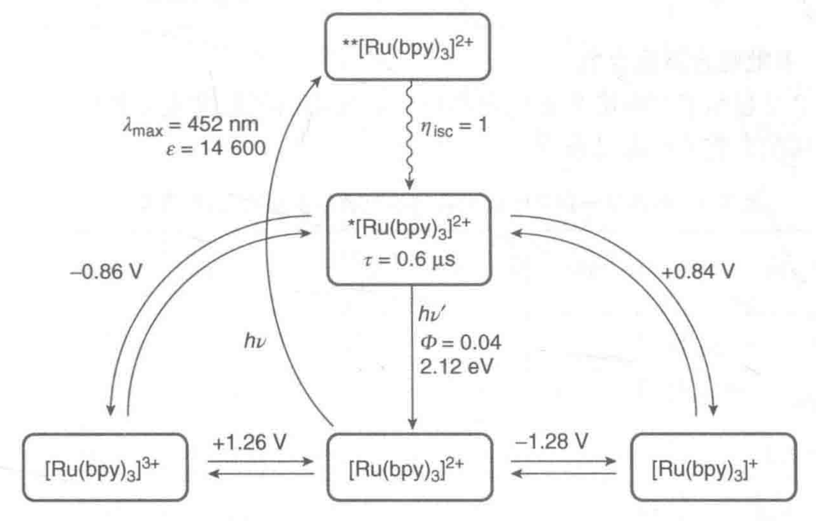



**图8.4 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$相对分子质量相关的能量和电子转移过程($^{**}[Ru(bpy)_3]^{2+}$表示由光吸收达成的自旋允许的激发态，$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$表示最低自旋禁阻的发光激发态($^3$MLCT)；还原电位相对于标准氢电极；原则上，任何分子都可以建立这种类型的图)**

表8.1列出了多吡啶类中典型配合物的基态和激发态氧化还原电势，图8.5列出了与$[Ru(bpy)_3]^{2+}$相比较，$[Cr(bpy)_3]^{3+}$和$[Os(bpy)_3]^{2+}$的基态和激发态氧化还原电势之间的关系。



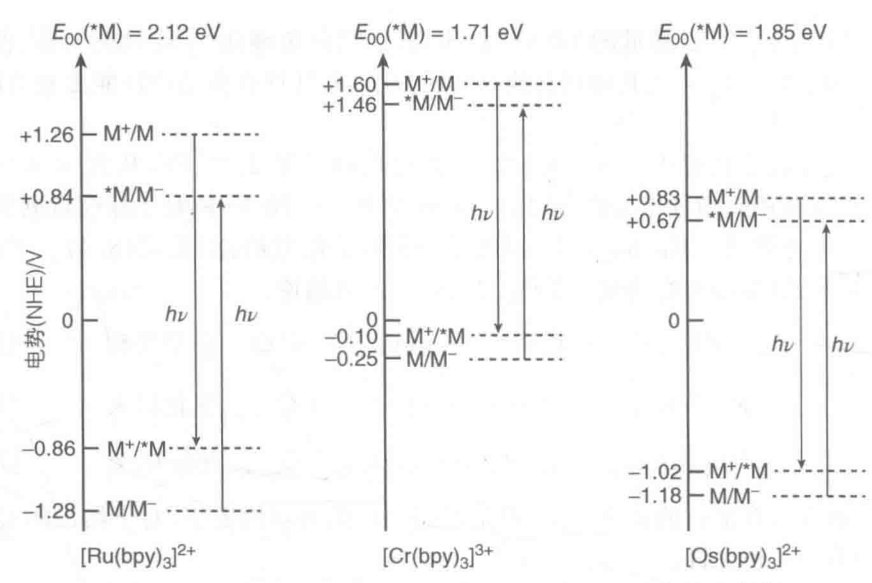



**图 8.5 三种典型多吡啶配合物的基态和激发态之间的比较[16]**

## 8.5 发光的金属配合物

### 8.5.1 多吡啶金属配合物

表 8.2 显示了多吡啶金属配合物选定官能团的吸收和发射性能。例如，多吡啶钌金属配合物的情况已被说明。

202

**表 8.2 室温下一些多吡啶配合物的吸收和发射性质(在真空溶液中)**

| 配合物 | 溶 剂 | $\lambda_{abs}$/nm | $\epsilon$/($M^{-1}\cdot cm^{-1}$) | $\lambda_{em}$/nm | $\tau$/μs | $\Phi_{em}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ⓐ | $H_2O$ | 458 | 270 | 694 | 77 | — |
| $[Cr(phen)_3]^{3+}$ⓐ | $H_2O$ | 454 | 324 | 699 | 250 | — |
| $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ⓑ | $H_2O$ | 452 | 14 600 | 607 | 0.60 | 0.042 |
| $[Ru(phen)_3]^{2+}$ⓑ | $H_2O$ | 447 | 18 100 | 604 | 1.0 | 0.058 |
| $[Ru(biq)_3]^{2+}$ⓑ | $CH_3CN$ | 524 | 9 000 | 705 | — | — |
| $[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$ⓑ | $CH_3CN$ | 392 | 24 100 | 555 | 0.045 | — |
| $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ | $CH_3CN$ | 474 | 14 600 | 629 | $2.5\times10^{-5}$ | $\leqslant5\times10^{-6}$ |
| $[Rh(phen)_3]^{3+}$ⓒ | EtOH：MeOH | 351 | 3 080 | 451ⓓ | 48 000ⓓ | — |
| $[Os(bpy)_3]^{2+}$ⓐ | $H_2O$ | 590 | 3 200 | 715 | 0.019 | 0.005ⓑ |

续 表

| 配合物 | 溶 剂 | $\lambda_{abs}$/nm | ε/($M^{-1}$ · $cm^{-1}$) | $\lambda_{em}$/nm | τ/μs | $\Phi_{em}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Os(phen)_3]^{2+}$[a] | $H_2O$ | 560 | 4 400 | 700 | 0.084 | 0.021[b] |
| $[Ir(bpy)_3]^{3+}$[d] | $H_2O$ | 310 | 46 000 | 441[a] | 2.4 | — |
| $[Ir(tpy)_2]^{3+}$[d] | $CH_3CN$ | 352 | 5 800 | 458 | 1.2 | 0.03 |
| $[Cu(dpp)]^{+}$[e] | $CH_2Cl_2$ | 441 | 3 800 | 710 | 0.25 | 0.001 |

[a]数据来源于参考文献[19];
[b]数据来源于参考文献[6];
[c]数据来源于参考文献[20];
[d]数据来源于参考文献[21];
[e]数据来源于参考文献[17]。

图 3.25 是$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的吸收和发光光谱,它的发光是一种典型的$^3$MLCT激发态发射: ① 相比于吡啶的磷光($\nu_{max}$=23 100 $cm^{-1}$),产生发光现象所需的能量更低($\nu_{max}$=17 200 $cm^{-1}$);② 发光光谱是在低温下伴随着一种振动过程产生的,该振动与芳香族的C—C振动一致;③ 发光寿命大约为13 μs;④ X射线近边缘结构(XANES)和延伸的X射线吸收的精细结构的研究表明Ru—N键经历的$^3$MLCT激发态平均有约0.003 nm的收缩[18]。大多数已知的Ru(Ⅱ)-吡啶配合物都表现出了和$[Ru(bpy)_3]^{2+}$相似的发光行为,表明最低激发态是$^3$MLCT激发态。通过选择合适的金属和/或配体,有可能改变最低激发态的轨道性质。

图 8.6 是$[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$、$[Ru(i\text{-}biq)_2(bpy)]^{2+}$和$[Ru(i\text{-}biq)_2Cl_2]$的光谱[6]。$[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$发射无疑是$^3$LC,其显示出: ① 发射光谱的形状与i-biq配体是相同的;② 和自由的配体相比,小于1 000 $cm^{-1}$的发射能的最大值发生红移;③ 相对长的发射寿命(在77 K下为96 μs)表明钌离子对激发态发射有小的影响。与i-biq

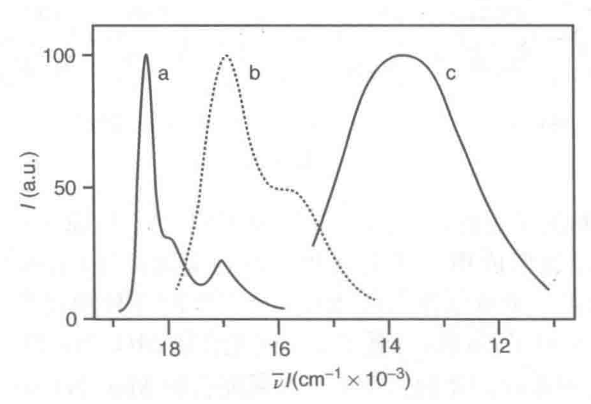



图 8.6 (a) $[Ru(i\text{-}biq)_3]^{2+}$,(b) $[Ru(i\text{-}biq)_2(bpy)]^{2+}$和(c) $[Ru(i\text{-}biq)_2Cl_2]$的发射光谱[6]

相比，bpy 有较高$^3$LC，与 i-biq 相似的配位场强度，更容易分解。当一个 i-biq 配体被 bpy 所替代，发射谱图发生红移(如图 8.6 所示)，表明了不同的结构和较短的寿命(在 77 K 下为 5 μs )，在室温流动的溶液中能维持较高的强度，正如$^3$MLCT(尤其是 Ru→bpy)发射水平。与 i-biq 相比，Cl 配体的配位场强度很低，当一个 i-biq 配体被两个 Cl 配体取代时，发射进一步红移，而且变宽、无规则、寿命更低(2.2 μs)，在室温下不再像$^3$MC 发射一样能观察到。

改变参与 MLCT 的配体可以在很大程度上改变激发态的能量(例如，$[Ru(bpy)_3]^{2+}$和$[Ru(biq)_3]^{2+}$做比较，见表 8.2)，然而芳香环配体的替换为实现微调提供了机会(例如，77 K 时配体由$[Ru(bpy)_3]^{2+}$变成$[Ru(4,4'-dmbpy)_3]^{2+}$，发射谱图则有 13 nm 的红移[6])。未参与 MLCT 转变的一个配体被替换也会使激发态能量发生巨大变化(例如，在 77 K 时由$[Ru(bpy)_3]^{2+}$转变成$[Ru(bpy)_2Cl_2]$，发射图谱则产生 125 nm 的红移[6])，或者用非常特殊的辅助配体[22]，以及当混合配体配合物发生强的溶剂相互作用时改变溶剂(例如$[Ru(bpy)(CN)_4]^{2-}$[23])都会使激发态能量发生很大变化。对于只包含一种配体的配合物(例如$[Ru(bpy)_3]^{2+}$)，溶剂化效应非常小。

与$[Ru(bpy)_3]^{2+}$相比较，$[Ru(tpy)_2]^{2+}$(tpy=2,2′: 6′,2″-三联吡啶)配合物和它的衍生物通常有较低的发射量子产率和较短的$^3$MLCT 激发态寿命[24]。虽然如此，由于它们具有 $C_2$ 对称轴，可以进行适于导线类应用的线性自组装，所以常常用于超分子体系。近年来，一种具有三配位基配位体和室温下$^3$MLCT 激发态寿命为几微秒的新型配合物见于报道[25]。

### 8.5.2 环金属配合物

环金属配合物(有时称为正交金属配合物)是一大类以 C—金属键为特征的化合物，C—金属键促使了包含金属、C 原子和一个杂原子(通常是 N 原子)或另外一个 C 原子的螯合环的形成。与多吡啶相似的一些环金属配体见方案 8.2。

ppy$^-$ thpy$^-$ phq$^-$

**方案 8.2**

环金属配合物的主要特点是：① 与 N 原子相比较，C 原子具有较高的配体场强度；② 有大量能够形成稳定环金属化合物的金属离子(有些处于不同的氧化态)；③ 大量的芳香分子可以作为配体；④ 会产生同分异构现象。就这些而言，C 原子有可能代替 N 原子，所以，三重正交金属配合物 $M(C^{\wedge}N)_3$以 fac 同分异构的形式存在，并且包含联吡啶配体的二重正交金属配合物 $M(C^{\wedge}N)^2(N^{\wedge}N)$采用构型 A，如图 8.7 所示。

环金属化合物被认为处在经典的维尔纳金属配合物和有机分子之间。2.9 节

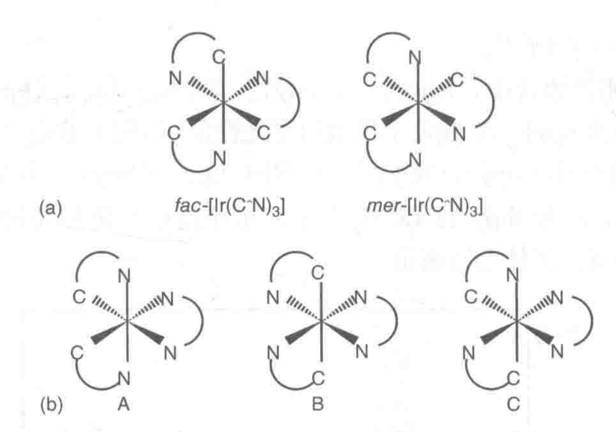



**图 8.7 含有(a) 三个相同环金属 C^N 配体或(b) 两个相同 C^N 配体和一个中性 N^N 配体的不同几何异构体的图示**

讨论的局部轨道法对金属配合物仍然适用但意思不精确，尤其是因为 M—C 键的强共价特性[26]。

8.5.2.1 钌配合物

$[Ru(ppy)(bpy)_2]^+$(ppy=2-苯基吡啶)和$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的电化学和光谱学行为之间的比较表明：① $[Ru(ppy)(bpy)_2]^+$的氧化作用比$[Ru(bpy)_3]^{2+}$更加温和(在乙腈中相对 $Ag/Ag^+$ 电极分别是+0.47 V 和+1.35 V)，但是，还原曲线向更负的势能方向移动；② $[Ru(ppy)(bpy)_2]^+$在 550 nm 和 495 nm 处有两个低能吸收带，分别是 Ru→bpy 和 Ru→ppy 的电荷转移，由于$[Ru(ppy)(bpy)_2]^+$中 HOMO 轨道比$[Ru(bpy)_3]^{2+}$处于更高的能量，所以促进了氧化作用以及减少了 Ru→bpy 转移的能量，这些可以解释上述结果[26]。Ru(Ⅱ)环金属配合物没有表现出比 Ru(Ⅱ)多吡啶配合物更有趣的发光性能。

8.5.2.2 铑配合物

在−0.8 V 电势下，$[Rh(bpy)_3]^{3+}$经过不可逆的两电子还原过程变成$[Rh(bpy)_2]^+$，这表明 LUMO 轨道是分子中心。相比之下，$[Rh(ppy)_2(bpy)]^+$和$[Rh(thpy)_2(bpy)]^+$[thpy=2-(2′-噻吩)吡啶]具有可逆的单电子还原过程(相对于标准氢电极，电极电势分别是 $E_{1/2}=-1.41$ V 和−1.42 V)，这表明还原过程是配体中心[26]。这与 $ppy^-$ 和 $thpy^-$ 具有较高配体场强度是一致的。更详细的电化学知识的研究表明，在本质上 LUMO 轨道集中在 bpy 配体上。与质子化的配体 $bpyH^+$、ppyH 和 thpyH 的光谱相比，环金属配合物在紫外可见光范围内有强烈的吸收带，可将它们归于配体中心的转变。$[Rh(ppy)_2(bpy)]^+$和$[Rh(thpy)_2(bpy)]^+$在 367 nm 和 379 nm 处强的宽吸收带可以归于包括环金属配体在内的 MLCT 转变。这就是为什么在电化学还原角度上，LUMO 轨道集中在 bpy，而在吸收光谱上集中在环金属配体上(库普曼斯定理不再适用)，说明根据光谱学和电化学中金属和配体的局部电子而得到的简化图不符合 M—C 键有很大程

205

度共价的环金属配合物[28]。

在 77 K 的刚性模块中，$[Rh(ppy)_2(bpy)]^+$ 和 $[Rh(thpy)_2(bpy)]^+$ 表现出和自由的质子化配体 ppyH 和 thpyH 相似的发光性能（如图 8.8 所示），并且具有非常长的发射寿命（$[Rh(ppy)_2(bpy)]^+$ 和 $[Rh(thpy)_2(bpy)]^+$ 分别是 170 μs 和 500 μs），归属于 ppy 和 thpy 的 $^3$LC 激发态。几种铑环金属配合物的二氯桥接二聚体和立体双金属二聚体已被报道[29]。

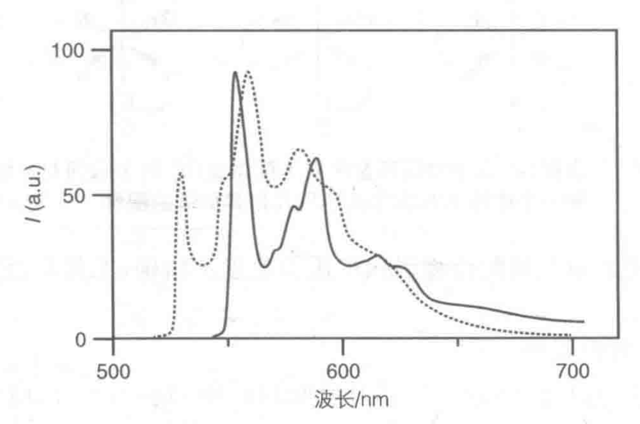



**图 8.8 $[Ru(bpy)_2(bpy)]^+$（实线）以及 ppyH 配体（虚线）在 77 K 刚性基质中的发光光谱**

8.5.2.3 铱配合物

大量环金属配体的铱（Ⅲ）配合物已经被制备出来[21,26,30]。它们的光谱学和电化学性能在很多应用中得到利用，包括有机发光二极管（OLED）[31]、电化学发光电池（LEC）[32]、氧传感器[33,34]、太阳能电池敏化剂[35]、制氢[36]、光氧化还原催化剂[37]。与其他化合物相比，其在 OLED 中作为磷光掺杂物有几个优势：① 它们都有强的磷光；② 虽然在电的激发下，单重态和三重态激发态以 25% 和 75% 的比例组成，但是，由于重金属效应，单重态完全转换为三重态；③ 有几种铱（Ⅲ）配合物是中性的，比带电的种类更容易参与 OLED 制造过程；④ 在电磷光器件内是有可能进行颜色微调的，借助于大量的配体来改变激发能和电化学行为。

206

表 8.3 是一些铱（Ⅲ）配合物与 $[Ir(bpy)_3]^{3+}$ 相比较的性能。

**表 8.3 Ir(Ⅲ)配合物在室温下真空乙腈溶液中的光物理和光化学数据（$E_{1/2}$ 参比 SCE）**

| 分　子 | 吸　收 | | 发　射 | | | | 电化学 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | λ/nm | ε/($10^3 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) | λ/nm | Φ | τ/μs | $E_{00}$/eV | $E_{ox}$/V | $E_{red}$/V |
| $[Ir(bpy)_3]^{3+}$ | 310 | 46 | 441 | — | 2.4 | 2.81 | +2.1 | −1.1ⓐ |
| fac-$[Ir(ppy)_3]$ | 375 | 7 200 | 530 | 0.40 | 1.9 | 2.34 | +0.77ⓐ | −2.19ⓐ |
| $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ | 465ⓑ | 0.58ⓑ | 606ⓑ | — | 0.34ⓑ | 2.05 | +1.28ⓐ | −1.35ⓐ |

续 表

| 分 子 | 吸 收 | | 发 射 | | | | 电化学 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | λ/nm | ε/($10^3 M^{-1}$·$cm^{-1}$) | λ/nm | Φ | τ/μs | $E_{00}$/eV | $E_{ox}$/V | $E_{red}$/V |
| [Ir(ppy)$_2$(acac)][c] | 460 | 1.6 | 516 | 0.34 | 1.6 | 2.40 | +0.91[d] | — |
| [Ir(thpy)$_2$(acac)][c] | 453 | 3.2 | 562 | 0.12 | 5.3 | 2.21 | — | — |
| [Ir(phq)$_2$(acac)][c] | 553 | 4.0 | 597 | 0.10 | 2.0 | 2.08 | — | — |
| fac-[Ir(4′,6′-F$_2$-ppy)$_3$] | 427 | 1.6 | 468 | 0.43 | 1.6 | 2.76 | +1.29[e] | −2.00[e] |
| [Ir(ppy)$_2$(NCS)$_2$]$^-$ | 437 | 2.3 | 506 | 0.97 | 1.4 | 2.45 | +0.96[d] | −1.44[d] |
| [Ir(ppy)$_2$(CN)$_2$]$^-$ | 433 | 0.61 | 470 | 0.94 | 3.1 | 2.64 | +1.42[d] | −1.19[d] |

[a] 在二甲基甲酰胺溶液中；
[b] 在甲醇溶液中；
[c] 在2-甲基四氢呋喃中的光物理数据；
[d] 在二氯甲烷溶液中；
[e] 在乙腈溶液中。
数据来源于参考文献[21,26]。

由于发光激发态的高能量和相对低的氧化电势，铱(Ⅲ)配合物的激发态是非常强的还原剂。例如，

$$E^0([\mathrm{Ir(ppy)_3}]^+/^*[\mathrm{Ir(ppy)_3}]) = +0.77\ \mathrm{V} - 2.5\ \mathrm{V} = 1.73\ \mathrm{V} \tag{8.7}$$

因此，这些配合物的发光激发态很容易被杂质、卤烃溶剂和含有溶剂分子的反应猝灭。

[Ir(ppy)$_2$(bpy)]$^+$ 的吸收光谱如图 8.9 所示。室温下，其在 77 K(τ=5.2 μs)

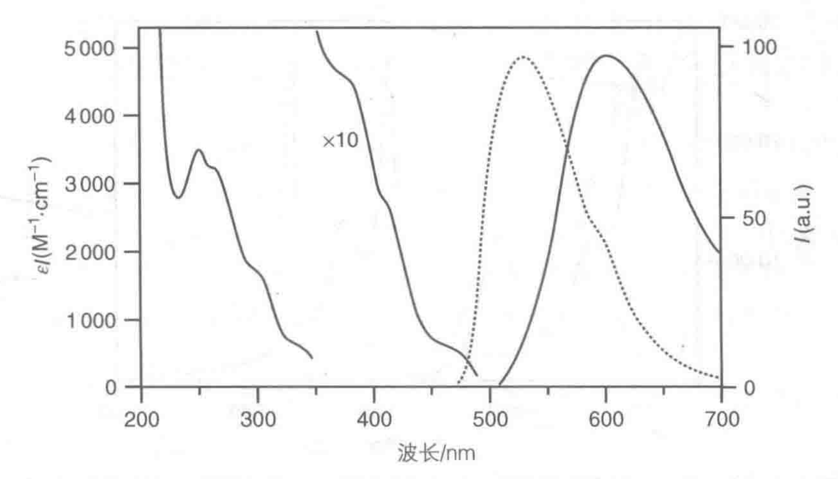
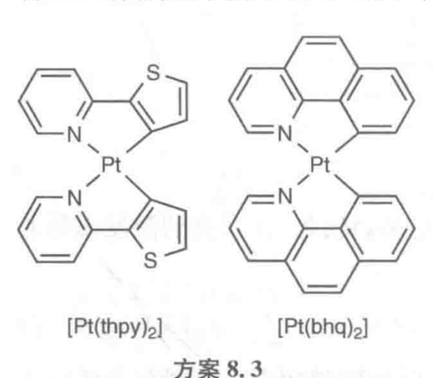



**图 8.9 [Ir(ppy)$_2$(bpy)]$^+$ 在室温下甲醇溶液(实线)以及在 77 K 下甲醇/乙醇的 1∶4(体积比)溶液(虚线)中的吸收(左)和发射(右)光谱**

时无规则的宽的发射光谱带向更低的能量移动，在非极性溶剂中甚至向更长的波长方向移动，正如$^3$MLCT激发。$[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$的$^3$MLCT吸收光谱带与溶剂有关，相关阳离子配合物[38]的偶极矩在从基态到$S_1$激发态的过程中产生了10 D以上的变化，这是由于从金属化C原子区域到螯合的N—N配体桥头区域有大量的电荷取代。

207

通过选择合适的辅助配体以到达更低的LUMO轨道来替换环金属配体可以使$[Ir(ppy)_3]$的绿光转换为黄光和红光。有三个方法可以得到蓝光[21]：① 在环金属配体中使用吸电子取代基(如F)来稳定HOMO能级；② 使用辅助的吸电子配体以起到同样的作用(如$CN^-$，$NCS^-$)；③ 带有亚胺的(C^N)配体杂环的替换比吡啶环位于更高的LUMO能级。正如期望的，吸电子配体(如$CN^-$)的出现，大幅度地增大了氧化电势，减小了还原电势。在器件应用上找到新型的铱(Ⅲ)配合物[39,40]有很大的意义(见14.3.5节和14.7.3节)。




**方案 8.3**

8.5.2.4 铂配合物

自从第一次对$[Pt(ppy)_2]$和$[Pt(thpy)_2]$[43]作了报道之后，大量的Pt(Ⅱ)-正交金属配合物被报道[26,27,41,42]。由于C原子逐渐取代N原子，这些配合物的存在形式从反式转变为顺式异构体(见方案8.3)。如图8.10所示是$[Pt(ppy)_2]$和$[Pt(thpy)_2]$的吸收和发射光谱。

随着溶剂极性的增加，低能量吸收光谱带发生红移，表明了MLCT的特性。其与单独的配体相比较，发射光谱有较大的红移，发射寿命较短，再一次表明了MLCT轨道特性。在77～310 K[44]内，温度对发光寿命

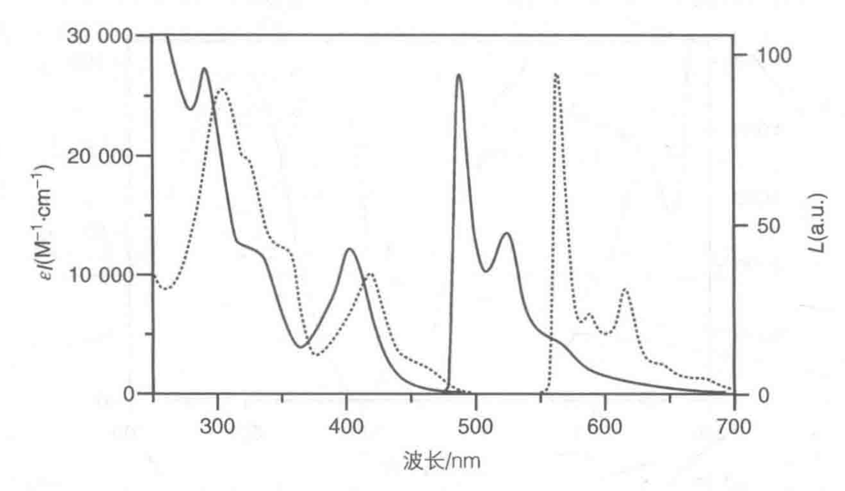



**图 8.10 $[Pt(ppy)_2]$(实线)和$[Pt(thpy)_2]$(虚线)在丙腈/丁腈溶液中的吸收(右)和发射(左)光谱(吸收光谱是在室温下，发射光谱是在77 K下)**[43]

的影响的研究表明，随着温度的升高，发光的$^3$MLCT 轨道能级会失活而到达$^3$MC轨道能级，对于[Pt(thpy)$_2$]来说，活化能(3 700 cm$^{-1}$)是足够高的，甚至在室温都会有强烈的发光($\Phi$=0.36)产生。表 8.4 总结了几个 Pt(Ⅱ) 和 Pt(Ⅳ)配合物的吸收和发射性能。

208

**表 8.4 在 293 K 的真空乙腈溶液中和 77 K 的丁腈溶液中铂配合物和它们的配体的光物理数据**

| 分 子 | 吸 收 | | 293 K 下发射 | | | 77 K 下发射 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$/nm | $\varepsilon$/($10^4$ M$^{-1}$·cm$^{-1}$) | $\lambda$/nm | $\Phi$ | $\tau/\mu$s | $\lambda$/nm | $\tau/\mu$s |
| [Pt(ppy)$_2$] | 402 | 1.28 | — | — | — | 491 | 4 |
| [Pt(thpy)$_2$] | 418 | 1.05 | 578 | 0.36 | 4.8 | 570 | 12 |
| [Pt(ppy)$_2$(CH$_2$Cl)Cl] | 306[a] | 1.50[a] | 447[a] | 0.15[a] | 150[a] | 444 | 300 |
| [Pt(ppy)$_2$(CHCl$_2$)Cl] | 307[a] | 1.50[a] | 446[a] | 0.10[a] | 100[a] | 444 | 360 |
| [Pt(thpy)$_2$(CH$_2$Cl)Cl] | 344[a] | 1.70[a] | 513[a] | 0.05[a] | 270[a] | 507 | 340 |
| [Pt(thpy)$_2$(CHCl$_2$)Cl] | 344[a] | 1.60[a] | 513[a] | 0.05[a] | 200[a] | 507 | 430 |
| ppyH | 247 | 1.21 | — | — | — | 430 | >$10^5$ |
| thpyH | 302 | 1.46 | — | — | — | 485 | 35 000 |

[a] 在二氯甲烷溶液中。
数据来源于参考文献[26]。

对用于 OLED 的配合物的研究中，已经研究了很多 Pt(C^N)(O^O)配合物，其中，C^N 是在苯基或 ppy 的吡啶环上有几个取代基的芳香结构，O^O 是乙酰基丙酮酸盐或二叔戊酰甲烷的螯合配体[45]。DFT(密度泛函理论)计算表明，在这些配合物中，HOMO 轨道能级包含 Pt 和配体轨道两者的贡献，而 LUMO 轨道能级大都集中在 C^N 配体上。这些预测和电化学测试的结果是一致的：可逆还原曲线归属于以 C^N 配体为基础(主要集中在吡啶上)的轨道上，而不可逆的氧化过程在本质上是以金属为基础的。所有的这些配合物在 77 K 时的刚性模型中都是发强光的，有一些在室温下是流动的液体。基本上发射是 MLCT 特性发射，正如 ppy 的苯环上 4′和 6′位置上吸电子取代基(由于 HOMO 轨道的稳定化而发生蓝移)和吡啶环上给电子取代基(由于 LUMO 轨道能级的升高而再次发生蓝移)的影响。

209

由于在光激发过程中，Pt(Ⅱ)的平面正方形配合物经历了 $D_{2d}$ 变形，其很容易造成非辐射的失活过程，对于包含三配位基-环金属配体的配合物来说，其发光效率预计是增加的。因此制备了很多这种类型的配合物[41,46]。

伴随着激态原子的形成，所有的高浓度 Pt(Ⅱ)配合物都会发生自猝灭过程[41]。这样的激发物是具有强发射的($\lambda_{max}\approx$700 nm，$\Phi\approx$0.35)。因此，这些化合

物作为 OLED[47]磷光掺染剂是非常吸引人的,这是因为在激态原子和单体都会发射的掺染浓度在可见光区域会获得宽的发射范围。白光发射和近红外发射器件因此而产生。

如专栏 8.1 所描述的,Pt(Ⅱ)配合物在卤化溶剂中的光氧化加成反应导致了 Pt(Ⅳ)发光配合物的生成,通式为[Pt(L)$_2$(XY)],其中 L 是环金属配体,X 和 Y 是卤化溶剂衍生的配体。也就是说,[Pt(ppy)$_2$(CH$_2$Cl)Cl]、[Pt(ppy)$_2$(CHCl$_2$)Cl]、[Pt(thpy)$_2$(CH$_2$Cl)Cl]、[Pt(thpy)$_2$(CHCl$_2$)Cl]四种 Pt(Ⅳ)配合物已经有详细的研究[48](见表 8.4)。它们的电子吸收光谱(如图 8.11 所示)在近紫外光谱区有强的吸收带,与单独质子化的 ppy 和 thpy 配体的谱带相比发生了红移。

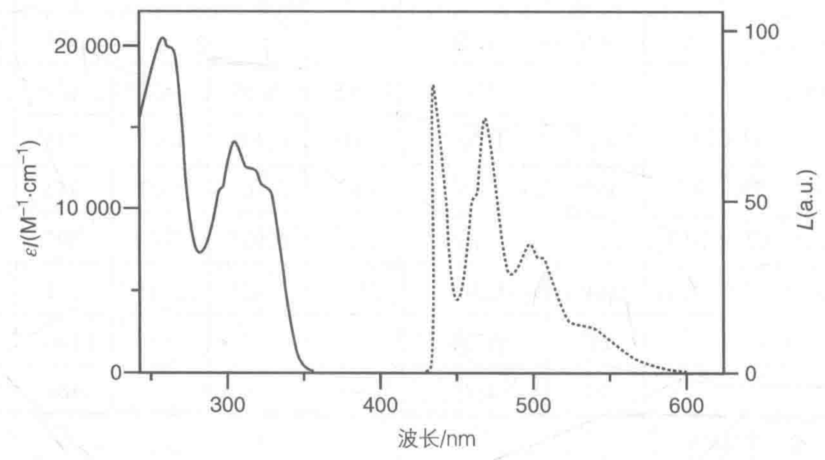



**图 8.11 [Pt(ppy)$_2$(CH$_2$Cl)Cl]的吸收(室温,实线)和发射(77 K,虚线)光谱**[48]

这四种配合物都表现出了强的、长寿命的发射。这是一个非常独特的性能,是其他 Pt(Ⅱ)配合物发生氧化加成反应后的产物所没有的。在 77 K 时的刚性骨架中,发射光谱与那些质子化的配体的磷光光谱有相似的构造,而且有少许红移。这表明发光激发态是最低的$^3$LC 激发态,因被金属化而受干扰。相对长的发光寿命与这一分配是一致的。Pt(Ⅳ)配合物的最低激发态是 LC,这确实是期待的结果,因为:① Pt(Ⅳ) 配合物表现出了很高的提高 MC 激发态能量的配体场强度;② Pt(Ⅳ)配合物很难氧化,所以 MLCT 激发态一定位于高能量;③ 对于 LMCT 转变,LUMO 轨道处于高度不稳定的反键 $\sigma_M^*$ 轨道(在八面体的对称结构中是 $e_g$ 轨道)。定量研究表明,[Pt(thpy)$_2$(CHCl$_2$)Cl]的发光寿命只在 77~310 K 内受到温度的轻微影响,如预期一样,短寿命的$^3$MC 轨道能级受热是不能形成的。

210

**专栏 8.1: Pt(Ⅱ)配合物的氧化加成反应**

Pt(Ⅱ)环金属配合物在有机溶剂中是光敏感的。在 CH$_2$Cl$_2$ 和 CHCl$_3$ 溶液中发生氧化加成反应,从而形成唯一顺式的立体异构的 Pt(Ⅳ)产物,没

有生成Pt(Ⅱ)的可能[48-50]，例如：

$$[Pt(\text{Ⅱ})(tpy)_2]+CH_2Cl_2+h\nu \rightarrow [Pt(\text{Ⅳ})(tpy)_2(CH_2Cl)Cl] \quad (8.8)$$

由于$[Pt(tpy)_2]$在用于光加成反应的实验条件下有强的发光(见表8.4)，光反应和发光猝灭实验的比较为说明激发态反应机理提供了机会[48]。在LC谱带中313 nm处和在MLCT谱带中430 nm处激发，在很多种溶剂和混合溶剂中，作为猝灭剂的氧气和蒽的有无都能使实验发生。

211

发光强度和寿命不依赖于激发波长，然而激发波长在313～430 nm变化时，光反应量子产率急剧降低。在某个实验条件下，光反应的量子产率比其他条件要高，像自由基链反应机理一样。甚至当$^3$MLCT发光激发态被蒽完全猝灭时，大部分光反应依然发生。然而，氧气对光反应量子产率比对发光强度的猝灭影响大。这些和其他的一些结果可以用与激发态钝化过程竞争的一个电子从配合物转向溶剂分子(CTTS态)的过程来解释(如图8.12所示)。

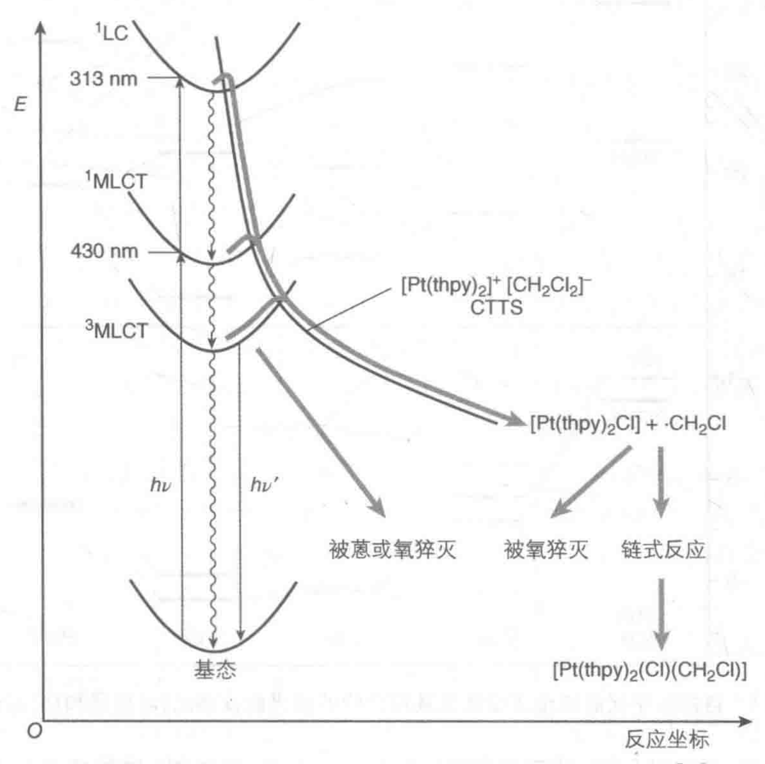



**图8.12 $[Pt(tpy)_2]$与$CH_2Cl_2$的光反应的激发态机理图示**[50]

这些光氧化加成反应的最有趣的方面是：Pt(Ⅳ)配合物表现出了强的、长寿命的蓝光发射(见表8.4和图8.11)，其可归属于环金属配体的最低LC激发态。因此，光加成反应使黄光发射的Pt(Ⅱ)化合物转变成了蓝光发射的

212

Pt(Ⅳ)化合物,近年来,这种蓝移转变对检测血液中高毒性的药剂有更多的应用[51],例如氯化氰,一种战时化学武器(NATO 称为"CK")。通过发光来检测其他的战争化学药剂的处理见 14.3.6 节。

8.5.2.5 发射激发态的轨道性质

如图 8.13(a)所示为 Rh(Ⅲ)($[Rh(ppy)_2(bpy)]^+$ 和 $[Rh(thpy)_2(bpy)]^+$)、Ir(Ⅲ)($[Ir(ppy)_3]$ 和 $[Ir(thpy)_3]$)、Pt(Ⅱ)($[Pt(ppy)_2]$ 和 $[Pt(thpy)_2]$)、Pt(Ⅳ)($[Pt(ppy)_2(CH_2Cl)Cl]$ 和 $[Pt(thpy)_2(CH_2Cl)Cl]$)等的 $ppy^-$ 和 $thpy^-$ 相关配合物中激发能的趋势。作为比较,单独质子化的配体的激发能(磷光)也列了出来。图 8.13(b)显示出了配合物和相应的单独配体的发光寿命的趋势。这些图可使我们对发光激发态的轨道性质(LC 或 MLCT)做出重要总结。

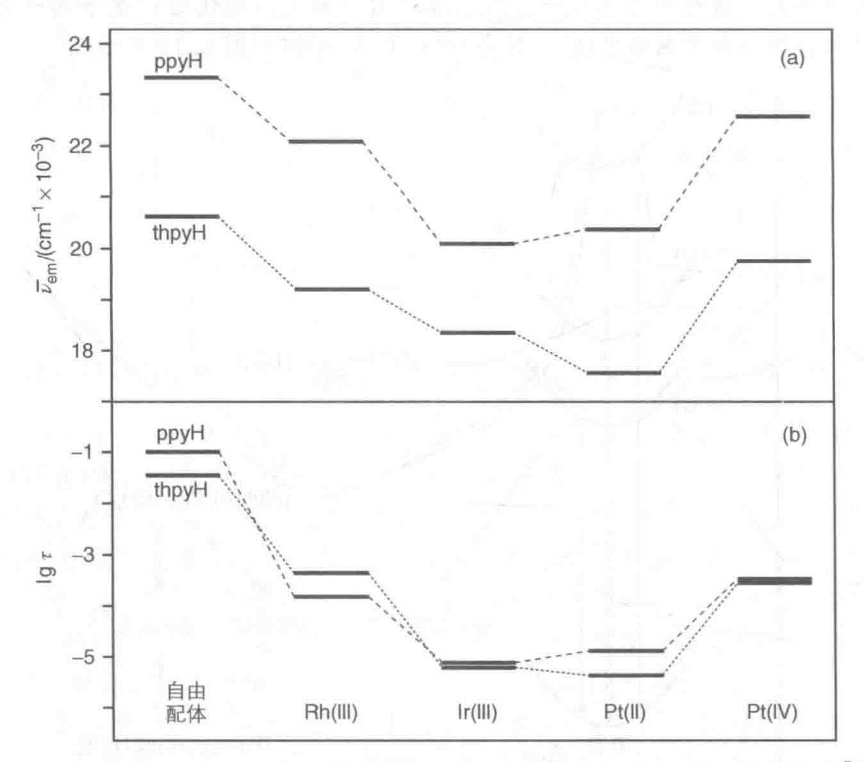



图 8.13 自由质子化的环金属配体及其配合物的发光激发态的(a)能量和(b)寿命[26]

对于 Pt(Ⅳ)配合物,其激发能(少于 1 000 $cm^{-1}$ 的红移)和单独的配体是非常接近的,而且其发光寿命是相对长的,这些表明重原子扰乱了 LC 磷光。对于 Ir(Ⅲ)配合物,与单独的磷光配体相比,发生了很大的红移(2 000~3 000 $cm^{-1}$),而且发光寿命与类似的 Pt(Ⅳ)配合物相比较短,这表明在本质上发射激发态具有 MLCT 特性。Pt(Ⅱ)配合物也是上述情况,其激发能和寿命与 Ir 配合物相差无

213

几。对于Rh(Ⅲ)配合物,情况更为复杂。其包含ppy配体的配合物的激发能比Pt(Ⅳ)的配合物更低,且寿命更短,尽管Rh比Pt更轻。这些结果表明了LC和MLCT轨道能级的混合。对于包含thpy配体的Rh(Ⅲ)配合物,相对于单独的配体激发,其红移较大(约1 400 $cm^{-1}$);事实上,其激发能发生在约500 $cm^{-1}$处比Pt(Ⅳ)配合物的LC激发能要低。这表明有某种LC-MLCT混合,尽管相对长的发光寿命(比ppy配合物更长)显示了明显的LC特点。Rh(Ⅲ)-thpy配合物的发光寿命比类似的Pt(Ⅳ)配合物更长的事实可能是由于Pt配合物中强的重原子效应。

### 8.5.3 卟啉配合物

由于金属卟啉具有环共轭的四吡咯发色团,所以其在可见光区有强的吸收,具有较深的颜色。最简单的源配体被称为卟吩或者是游离碱卟啉(如图3.18所示)。

如第3.7.4节所述,金属配合作用涉及中间氮的两个弱酸性质子的取代。因此,卟啉配体是二价阴离子。卟啉配体的代表例子是在α、β、γ和δ的亚甲基桥接位置有四个苯基取代基的$TPP^{2-}$和在卟啉吡咯环的1～8位都有乙基取代基的$OEP^{2-}$(OEP是八乙基卟啉)。

为了中和电荷,带有三价或四价金属离子的卟啉所携带的额外的阴离子配体在垂直于卟啉的方向连接。甚至二价金属的配合物有第五个、第六个配位点被诸如CO、$O_2$、水和吡啶等配体所占据。

在适当的溶剂中,金属卟啉能逐步地发生可逆的氧化还原过程[12]。在金属离子闭合壳层的所有卟啉中,其LUMO和HOMO轨道能级基本上集中在卟啉配体上。因此,① 单电子氧化和还原电势之间的不同属于较窄的范围(2.25 ± 0.15 V);② 吸收和发射光谱在本质上是由吡啶环的π体系决定的,伴随着金属离子的轻微干扰;③ 激发光谱与配体的荧光和磷光是有关的。但是,金属离子可能会影响钝化速率常数,进而影响荧光、磷光量子产率和激发态寿命。 214

金属卟啉的吸收光谱[如图3.20和图8.14(a)所示]是由被1 250 $cm^{-1}$隔开的500～600 nm区域的两个窄的光谱带组成的,通常表示为Q带。这些谱带的产生是由于$S_0$基态的$n=0$振动能级到$S_1$激发态的$n=0$和$n=1$振动能级的$\pi \rightarrow \pi^*$电子转移(见3.7.4节)。Q带的强度适中(ε大约是$10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)。极强的谱带(ε>$10^5$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)在大约400 nm处出现,其是第二单重态激发态($S_2$)的起源。在游离碱卟啉中($H_2P$),两个H原子的出现减少了从$D_{4h}$到$D_{2h}$的对称性,并伴随着Q带裂开成两部分[如图8.14(b)所示]。一个或多个外切吡咯双键的氢化作用对光谱产生了戏剧性的变化。

在容易发生还原或氧化的卟啉配合物中,会出现CT谱带,正如[Fe(OEP)F]的谱图所示[如图8.14(c)所示],其中氟离子补偿了$Fe^{3+}$的电荷。在卟啉的一些过渡金属配合物中,也会出现MC激发态,但是,它们的弱的谱带常常被$\pi \rightarrow \pi^*$强的吸收谱带所掩盖。 215

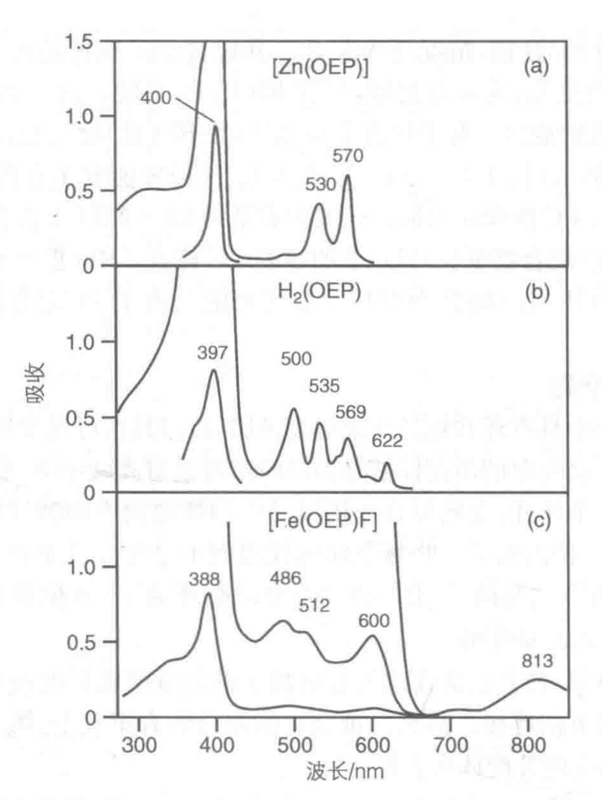



**图 8.14 室温下 $CH_2Cl_2$ 中(a) [Zn(OEP)]、(b) $H_2$(OEP)和(c) [Fe(OEP)F]的吸收光谱(为了清晰,提供了最低能量吸收带的放大视图)**[12]

**表 8.5 298 K 真空乙腈溶液或 77 K 丁腈溶液中卟啉的光物理数据**

| 分 子 | 在 298 K 下发射 | | | 在 77 K 下发射 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Q(0, 0)/nm | $\Phi$ | $\tau$/ns | T(0, 0)/nm | $\Phi$ | $\tau$/ms |
| $H_2$TPP | 650 | 0.11 | 13.0 | 870 | $4\times10^{-5}$ | 6 |
| [Mg(TPP)] | 611 | 0.165 | 9.2 | 838 | 0.015 | 45 |
| [Zn(TPP)] | 605 | 0.033[a] | 2.0[a] | 779 | 0.012 | 26 |
| [Cd(TPP)] | 611 | $4\times10^{-4}$ | 0.065 | 805 | 0.04 | 2.4 |
| [Hg(TPP)] | 645 | $<1\times10^{-3}$ | — | 849 | 0.01 | 0.2 |

数据来源于参考文献[12],除非另有注释。

[a] 数据来源于参考文献[52]。

大多数的金属卟啉会同时表现出荧光和磷光性质(见表 8.5),例如,图 8.15 所显示的[Sc(OEP)($CH_3COO$)]的光谱。

这种金属卟啉的性能能够在图 3.19 显示的雅布隆斯基图的基础上进行讨论。包含金属的卟啉容易还原或氧化和/或伴随着敞开的 d 层轨道,低能的 CT 或 MC

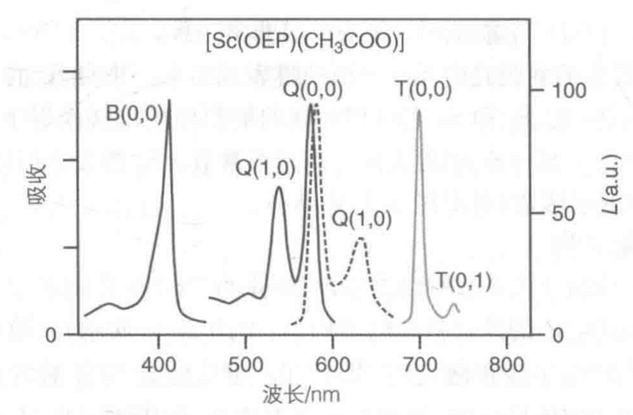



**图 8.15** [Sc(OEP)($CH_3COO$)]的吸收(黑实线),荧光(黑虚线)和磷光(灰线)光谱[溶剂:吸收光谱为 $CH_2Cl_2$,发射光谱为 1-丁醇/3-甲基戊烷(3:7)。为了清晰,提供了最低能量吸收的放大视图][12]

激发态出现,通常低于以 $\pi\to\pi^*$ 的 LC 为起点的最低单重态和三重态。当然,在这种情况下,图 3.19 显示的雅布隆斯基图是不适用的。与普通的卟啉相比,低能的 CT 和/或 MC 轨道能级的出现从本质上改变了发光性能。确实,带有低能的 CT 和/或 MC 轨道能级的金属卟啉不表现出发光性能。

216

表 8.5 的数据表明,关于闭合壳层金属离子的配合物有很多其他的结论:① 金属离子的出现大体上不会影响单独配体的吸收和发射光谱的形状;② 同种金属的卟啉配合物有非常相似的性能;③ 改变金属对激发态的能量影响很小,但是对依赖速率常数的一些性能影响很大,例如,在 Mg、Zn、Cd 和 Hg 系列中,随着金属离子原子序数的增大,激发态通过系间穿越而减弱,从而引起荧光和磷光量子产率和单重态、三重态寿命的减少。在 TTP 苯环的第 4 位引入卤素原子会观察到相同的影响(见 3.7.4 节)。环不同位置上的取代基,同分异构替代,轴向配位和溶剂性质等方面会对吸收和发射性能产生小的影响。

在室温下的流体介质中,卟啉和闭合壳层金属离子的卟啉配合物的三重态不发射。但是,它们表现出毫秒级的持久的 T-T 吸收,对于研究方便来说,时间足够长,甚至与闪光光解技术看齐。当然,氧气会猝灭如此长寿命的激发态,因此其性能要在除氧的溶液中进行,单重态氧的激发是很敏感的(见专栏 7.1)。在很低的浓度时,一阶动力学使激发态衰退,但是,在高浓度时,激发态也会发生衰退,例如,通过 $T_1-T_1$ 湮灭或由电子转移产生的 $T_1-S_0$ 反应:

$$^3ZnOEP + ^3ZnOEP \rightarrow ZnOEP^+ + ZnOEP^- \quad (8.9)$$

$$^3ZnOEP + ZnOEP \rightarrow ZnOEP^+ + ZnOEP^- \quad (8.10)$$

反应式(8.9)是扩散控制,而反应式(8.10)反应速度约为 1/100。起源于热活化的荧光延迟(E 型,见 3.6.4 节)被观察到,例如,乙腈中的 ZnOEP 在 2 750 $cm^{-1}$ 处

具有活化能[53]，与 $S_1-T_1$ 能隙(3 000 $cm^{-1}$)非常一致。

来自 $S_2$ 激发态的弱荧光由几种金属卟啉表现出来。来自 $S_2$ 的辐射衰变能够被观察到的原因是：① $S_1$ 和 $S_2$ 之间相对高的能隙使内部转换慢下来；② $S_0 \rightarrow S_2$ 的高强度转变产生了 $S_2 \rightarrow S_0$ 辐射失活的高速率常数。$S_2$ 激发态可以通过 $S_1$ 激发态进行逐步的双光子吸收(见专栏 3.1)来填补。

### 8.5.4 铬(Ⅲ)配合物

正如 2.9.2 节和 3.7.5 节所讨论的，八面体的 $Cr^{3+}$ 配合物展示了可分裂成四重和二重态的 $\pi_M(t_{2g})^3$ 的外层基态电子构型(如图 2.30 所示)。第一激发态构型 $\pi_M(t_{2g})^2\sigma_M^*(e_g)^1$ 产生了四重激发态，其中 $^4T_{2g}$ 能量最低。$^4T_{2g}$ 激发态的能量取决于用参数 $\Delta$ 表达的配体场强度，然而归属于基态电子构型的 $^2E_g$ 态的能量取决于电子间的排斥参数，大致上，不依赖配体场强度。最低激发态是 $^2E_g$ 还是 $^4T_{2g}$ 对光物理行为是最重要的，而自旋不同的影响较少，但是因为 $^2E_g$ 的势能曲线嵌入基态的能量曲线中，由于 $\sigma_M^*(e_g)^1$ 反键轨道中一个电子的出现，$^4T_{2g}$ 的势能曲线顺着金属-配位键的键长发生移动(如图 8.16 所示)。

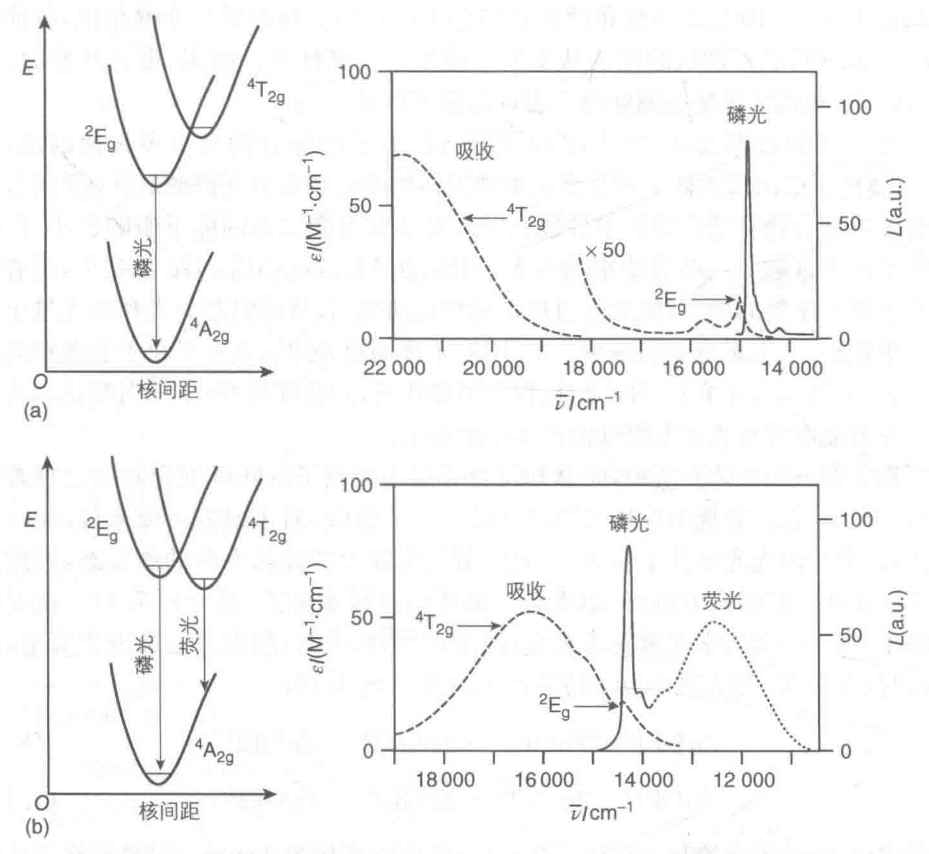



**图 8.16 室温下(a)$[Cr(en)_3]^{3+}$ 和(b)$[Cr(urea)_6]^{3+}$ 的电子态(左)以及吸收(虚线)、荧光(点画线)和磷光(实线)的能量曲线示意图**

在包含强场配体的配合物中(例如 en),激发到自旋允许的$^4T_{2g}$激发态(或更高的能态)后,接着由于快速的系间穿越到达$^2E_g$激发态,然后在$^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$吸收波长处产生$^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$的磷光[如图 8.16(a)所示]。在包含弱场配体的配合物中,例如尿素,其$^4T_{2g}$能级比$^2E_g$稍微高点或低点,$^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$的磷光和$^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$的荧光都可观察到[如图 8.16(b)所示]。$[Cr(urea)_6]^{3+}$的光谱清楚地显示了电子光谱的一些基本特点:① 嵌套的激发态之间的吸收和发射谱带较窄,并且其 0-0 转变在同一波长处出现;② 包含的扭曲的激发态的吸收和发射谱带较宽,发射谱图几乎是吸收谱图的镜像,但是或多或少会向低能方向移动(斯托克斯位移)。决定 Cr(Ⅲ)配合物的光化学行为的$^2E_g$和$^4T_{2g}$激发态之间的相互影响(例如之前的系间穿越)在专栏 8.2 中讨论。

218

**专栏 8.2:通过敏化和猝灭作用来识别 Cr(Ⅲ)配合物的活化激发态**

Cr(Ⅲ)配合物中 MC 能带的激发引发了光水合反应,例如:

$$[Cr(CN)_6]^{3-} + H_2O + h\nu \rightarrow [Cr(CN)_5(H_2O)]^{2-} + CN^- \qquad (8.11)$$

长期以来,一直在讨论发生光反应的原因是最低的四重态$^4T_{2g}$还是最低的二重态$^2E_g$(见典型的雅布隆斯基图,如图 3.22 所示)。这种不确定的一个原因是,从对依赖于温度的磷光寿命的研究中可知,好像在大多数的 Cr(Ⅲ)配合物中,$^4T_{2g}$和$^2E_g$的激发态都是热平衡的[54]。最终通过对$[Cr(CN)_6]^{3-}$的敏化反应和磷光现象的系统调查识别了活化的激发态,$[Cr(CN)_6]^{3-}$中 CN 配体强的场强增加了$^4T_{2g}$能级的能量,使$^2E_g \rightarrow {}^4T_{2g}$反过来的系间穿越更加困难。

对光谱学的研究可以很好地了解二重激发态的 0 振动能级。就四重激发态而言,由于其与基态相比有显著的扭曲,所以情况比较复杂。

在图 8.17 中,a 和 a′表示$^4T_{2g}$和$^4T_{1g}$谱带的最大吸收能量。根据$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$的最大吸收(26 600 $cm^{-1}$)和$^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$的最大发射(固态下约 12 000 $cm^{-1}$)之间的斯托克斯位移可以判断,$^4T_{2g}$的 0 振动能级大约在 19 300 $cm^{-1}$处[如图 8.17(b)所示]。事实上,由于激发态的势能面比基态更加平直,上述估计值会出现一个下限值。用到的给体的三重态激发态的能级也在图 8.17 中给出。自旋守恒规则(见 6.2.5 节)允许从给体的三重态转向受体的四重态和二重态。研究发现吡嗪和氧杂蒽酮会使$[Cr(CN)_6]^{3-}$的水合作用敏化[见式(8.11)],而米氏酮和$[Ru(bpy)_3]^{2+}$则不会。虽然式(8.11)中没有显示$[Ru(bpy)_3]^{2+}$任何敏化效应,但$[Ru(bpy)_3]^{2+}$强的磷光以接近扩散控制的速率淬灭,而在 DMF 溶液中,会敏化$[Cr(CN)_6]^{3-}$中$^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$的磷光($[Cr(CN)_6]^{3-}$在水中不会发光)。由于米氏酮而导致敏化作用的缺失可能是因为对 0 轨道能级(见前文)或

219

动力学因素(6.5 节中大的 $\lambda_i$)的错误估计。这些结果和可观察到的磷光猝灭(不是氧气产生的光反应)[56]显示光反应起源于$^4T_{2g}$激发态。

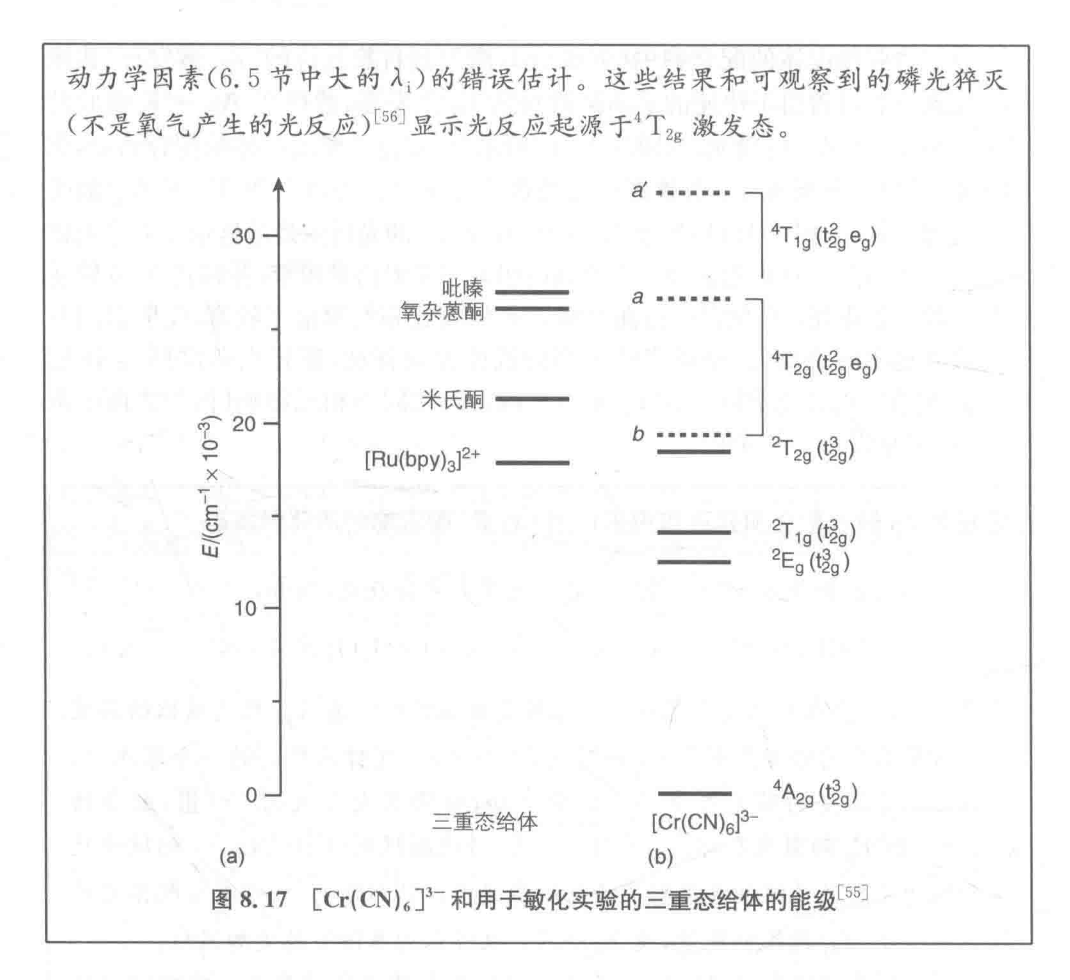



**图 8.17 $[Cr(CN)_6]^{3-}$ 和用于敏化实验的三重态给体的能级**[55]

## 8.5.5 镧系配合物

镧系元素(或镧族稀土元素或稀土族元素,常常用 Ln 表示)是指周期表中 f 区顶行的 15 种元素。电子构型是$[Xe]4f^n6s^2$,$n$ 为 0～14。在水溶液中,镧系元素 $Ln^{3+}$ 是带三个正电荷的离子中最稳定的。由于其相当大的离子半径和 f 轨道对形成共价键的不可用性,镧系元素主要和螯合剂及含氧的配体形成配合物。配位的几何形状是由配体的空间构型和轨道的重叠情况决定的。镧系配合物的光谱不同于 d 区过渡元素配合物。对于大多数 $Ln^{3+}$ 配合物的吸收谱带,起作用的电子位于 4f 金属轨道,其有效的被外面的 $6s^2$ 和 $5p^6$ 层屏蔽而免受配体的影响。因此,不同于 d－d 转变,f－f 转变得到了尖的谱带(与单独的原子非常相似),其对于所有化合物中给定离子几乎是不变的(见专栏 2.2)。在不难被还原的 $Ln^{3+}$ 离子配合物中能够观察到 LMCT 转变(例如 $Eu^{3+}$ 离子),对于能够被氧化成 $Ce^{4+}$ 的 $Ce^{3+}$,其在高能下会发生 MLCT 转变。在大多数的 $Ln^{3+}$ 配合物中能够发现由 LC 转变而产生的谱带,其被用来填充低的 MC 能级是有利的。



当 $Ln^{3+}$ 离子与配体结合形成配合物时,两组相互作用不强的能级出现(金属

能级和配体能级)。在这些组能级中可能会出现能量转换过程。根据两组能级中低能级的相对位置,在配体吸收光谱区的激发可能导致来自镧系能级的发射,反之亦然,在 $Ln^{3+}$ 能级吸收光谱区的激发可能引起配体能级的发射。$Ln^{3+}$ 配合物确实与超分子的概念比与分子的概念更近。

由于 4f 电子被很好地屏蔽而免受环境的影响,$Ln^{3+}$ 配合物中 f-f 的电子转移大部分不依赖于配位的配体和溶剂。$Ln^{3+}$ 离子的 $4f^n$ 电子构型由于电子排斥而分裂,在大约 $10^4$ $cm^{-1}$ 处分开(如图 8.18 所示)[57]。它们的相对能量和洪特第一、第二规则的预测是一致的(见 2.2 节)。当能量差小于 $10^3 cm^{-1}$ 时,这些能级会自旋耦合,继续分裂到 J 态。最终,这些金属离子能级在微弱的配体场影响下,分裂为能量差处于 $10^2$ $cm^{-1}$ 数量级的斯塔克次能级。

221

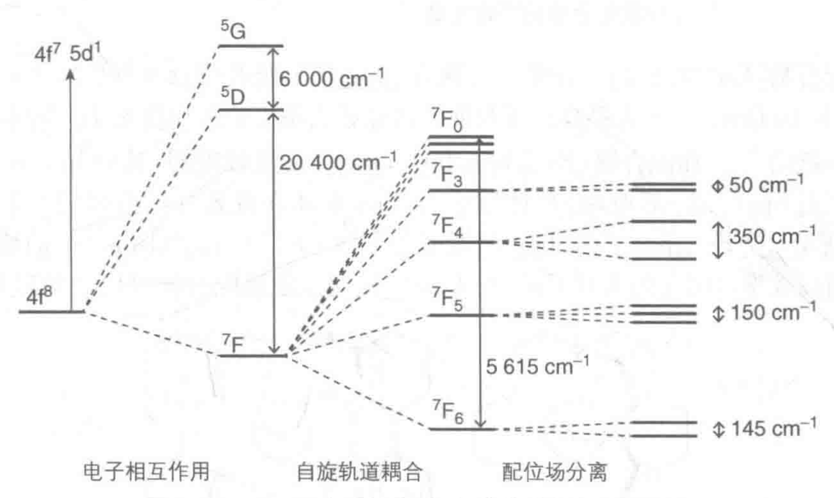



**图 8.18 归因于电子间排斥、自旋轨道耦合和配位场效应的 $Tb^{3+}$ 离子结构($4f^8$)的分裂**[57]

由于 f-f 跃迁禁阻,$Ln^{3+}$ 离子吸收十分微弱($\varepsilon \approx 0.1\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$)。当两个不同的能级不满足 $\Delta S=0$,$\Delta L=0$ 或 $\pm 1$,$\Delta J=0$ 或 $\pm 1$ 时,跃迁也是禁阻的。在低对称或振动耦合的情况下,f-f 跃迁可通过与相反奇偶性的高能电子态耦合而增强。

一些 $Ln^{3+}$ 离子,尤其是 $Eu^{3+}$ 和 $Tb^{3+}$,拥有发光性强且寿命长的激发态。例如,$Eu^{3+}_{(aq)}$ 的最低激发态 $^5D_0$ 在重水溶液中寿命为 3.2 ms、发光效率为 0.8[58]。但是,这些离子的光吸收较弱。$Eu^{3+}_{(aq)}$ 溶液在近紫外可见光区的最强吸收带出现在 393 nm,摩尔吸光系数低于 $3\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$(如图 8.19 所示)。

为了利用这些离子良好的发光特性,就必须解决激发态填充的问题,来弥补其强吸收带的缺失。将可发光的 $Ln^{3+}$ 离子与合适的配体络合可能解决上述问题。络合作用同时应保护 $Ln^{3+}$ 离子,使其不与水分子中的高能羟基共振耦合发生反应[60],减少发光激发态的无辐射衰减。由于 $Ln^{3+}$ 离子发生配合的能力并不强,要产生准确稳定的配合物,就必须将 $Ln^{3+}$ 离子封闭进笼状配体。

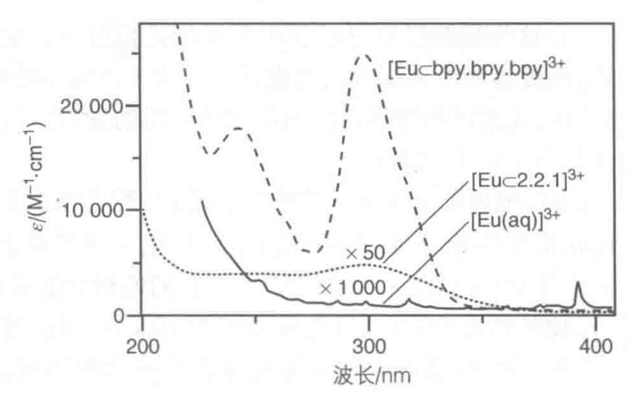



**图 8.19　$Eu^{3+}$ 水合离子和$[Eu\subset 2.2.1]^{3+}$以及$[Eu\subset bpy.bpy.bpy]^{3+}$穴状化合物的吸收光谱**[59]

配合物$[Eu\subset 2.2.1]^{3+}$在紫外光区存在 LMCT 吸收带($\varepsilon\approx 100\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$)(如图 8.19 所示)。大大提高的吸收能力被原始占据 CT 态和发光$^5D_0$态间较低的转化率抵消[61]。而配合物$[Eu\subset bpy.bpy.bpy]^{3+}$结果较理想,其中 bpy. bpy. bpy 配体是由 bpy(2,2′-联吡啶)单体制成的,bpy 单体在近紫外区有强吸收带(如图 8.19 所示)。$[Eu\subset bpy.bpy.bpy]^{3+}$受激发到$^1\pi-\pi^*$ LC 态[如图 8.20(a)所示]产生相当高效率(10%)的大量 $Eu^{3+}$ 发光 $MC^5D_0$ 态,使该配合物可以有效地将配体

222

**图 8.20　$[Eu\subset bpy.bpy.bpy]^{3+}$和$[Tb\subset bpy.bpy.bpy]^{3+}$的能级示意图**[59]

吸收的紫外光转换为金属离子发射的可见光(天线效应,见 10.4.4 节)。即使在较稀的溶液中($10^{-5}$ mol/L),该配合物仍能将约 1%的入射紫外光转换为可见光发射,这一有趣现象有许多用途,尤其是在生物标签材料方面[62]。至于转换率较整体低是因为 LMCT 态给 LC 能级提供了退激发到基态的路径。

在相似的 $Tb^{3+}$ 配体中(如图 8.20 所示)[63],LMCT 能级不存在,因为 $Tb^{3+}$ 不易还原。因此,发光的$^5D_4$ 能级激发到$^1\pi-\pi^*$ 能级的总效率很高(约 100%),但$^5D_4$ 能级(高于 $Eu^{3+}$ 的$^5D_0$ 能级 2 250 $cm^{-1}$)可通过热激发无辐射衰减到$^1\pi-\pi^*$ 能级,因此室温下$^1\pi-\pi^*$ 能级激发的发光产额比 $Eu^{3+}$ 配合物低。

由于上述的特殊有趣的光物理性质,$Ln^{3+}$ 系配合物在包括生物材料科学及药物方面引起了大家越来越多的兴趣[64-66]。

## 8.6 光化学过程

223

### 8.6.1 光化学反应类型

如 8.3 节所述,很多种金属配合物的激发态存在特殊的电子构型,理论上都可以引起不同类型的光化学反应。我们也已经指出,在照射引发的激发态类型和观察到的光化学反应间没有必然的联系,因为这种反应可以由一种初始激发态无辐射失活过程中填充的较低能量激发态引发。

过去这些年间,XTA 谱的发展使对光激发的金属配合物的快照成为可能,这也证明了瞬态结构的形成(参照 8.4.2 节、8.5.1 节、8.6.1.1 节)和自旋交叉(SCO)的动力学过程(见专栏 8.3)。

8.6.1.1 *光解离及相关反应*

MC 激发态构型中 M—L 键的减弱可导致配合物的光解离[3,13,67],例如,

$$[Cr(CO)_6]+h\nu \rightarrow [Cr(CO)_5]+CO \qquad (8.12)$$

在溶液中的过程常会出现与溶剂分子络合的情况(光溶解),例如,

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+}+H_2O+h\nu \rightarrow [Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}+NH_3 \qquad (8.13)$$

现代科技可实现配体光溶解的立即发生。例如,X 射线吸收精细结构(XAFS)试验确立了 NiTPP-$L_2$(NiTPP:四苯基卟啉镍;L:哌啶)的光激发,可实现两个轴向配体的快速去除,生成一个瞬态正方形媒介,该媒介与 NiTPP 基态在非络合溶剂中结构相同。因此,这样的两种配体的媒介组合(寿命为 28 ns)可生成更稳定的八面体络合物[68]。

媒介溶解之后的光解离过程也被认为是配体光置换过程的第一步,例如,

$$[Fe(CN)_6]^{4-}+bpy+h\nu \rightarrow [Fe(CN)_4(bpy)]^{2-}+2CN^- \qquad (8.14)$$

在一些平面正方形配合物中,几何光异构化通过配体[吡啶,见式(8.15)]的解离重组发生:

$$cis\text{-}[Pt(py)_2Cl_2] + h\nu \rightarrow trans\text{-}[Pt(py)_2Cl_2] \qquad (8.15)$$

224

光学异构化现象也发生在 M—L 键的断裂和再生成过程中。

8.6.1.2 光致氧化还原反应

金属配合物的光诱导分子间电子转移反应在 4.6 节已论述。分子内光致氧化-还原反应在 MLCT 和 LMCT 激发态中出现。

金属配合物中分子间和分子内光化学反应的界限是涉及 CTTS 激发态的反应,例如,这些反应可引起水合电子的生成:

$$[Fe(CN)_6]^{4-}_{aq} + h\nu \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}_{aq} + e^-_{aq} \qquad (8.16)$$

CTTS 激发态在氧化加成反应中也被认为起作用。

氧化态金属的球形配合物中的还原态配体要发生分解反应较难,因为配体的 MLCT 激发态是与金属通过轨道而不是单个原子结合的大型螯合分子,因此,即使配体是 MC 或 LC,也会部分离域化。也就是说,这些可以产生 MLCT 激发态的金属配合物就像大分子,MLCT 激发态会经过辐射或非辐射过程失活,而不是键断裂。

这类光引发的 M—L 键断裂光化学反应的代表是低价水合阳离子(如 $Fe^{3+}$)的紫外光引发反应:

$$Fe^{2+} \cdot H_2O \rightarrow [Fe^{3+} \cdot H_2O^-] + h\nu \rightarrow Fe^{3+} \cdot OH^- + H \qquad (8.17)$$

很多金属[如 Co(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)、Cu(Ⅱ)、U(Ⅵ)等]配合物中都存在分子内光致氧化还原分解反应,其中中心金属离子发生还原反应,配体则被氧化。$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ 的光致氧化还原反应就是其中一个典型的例子,$[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ 也可被写作 $[Co^{3+}(NH_3)_5(X^-)]^{2+}$($X^-$ 代表卤离子,参见 3.7.6 节):

$$[Co^{3+}(NH_3)_5(X^-)]^{2+} + h\nu \rightarrow Co^{2+} + 5NH_3 + X \qquad (8.18)$$

上述反应发生在形成的 $[Co^{2+}(NH_3)_5(X)]^{2+}$ 激发态之上的 LMCT 带受辐射时。在一些情况下,式(8.18)发生在 MC 或 LC 带受辐射时,这种情况下可假定活性 LMCT 态的低能级(或非光学能级)被辐射诱导的激发态的非辐射跃迁占据。这些结论并不能说明 LMCT 激发态一定可以诱发式(8.18)。事实上,LMCT 激发态的快速无辐射失活可阻止氧化还原分解,激发态回到一不同性质的较低激发态或基态。

225

8.6.1.3 分子内重排

分子在光激发后可能有很多种路径退激发到基态,可能涉及多重态或几何异构。最终,退激发过程应该是一个异构化反应。例如,在 Re(Ⅰ)的二苯乙烯型配合物中,配体最终顺反异构化[69];而在$[Pt(gly)_2]$配合物中,金属离子发生异构化(见 4.4.6 节)。对于一些配体如—$CN^-$ 或—$NC^-$,—$NCS^-$ 或—$SCN^-$,—$NO_2^-$ 或 $ONO^-$ 等,可以与金属以两种不同形式连接,可能会发生联动异构化反应,例如:

$$[(NH_3)_5Co^{3+}-NO_2^-]^{2+}+h\nu \rightarrow [(NH_3)_5Co^{3+}-ONO^-]^{2+} \quad (8.19)$$

这种硝基→亚硝酸基联动异构化反应在固、液态下都会发生。这种反应被认为是由 LMCT 态引发的，$Co^{3+}—NO_2^-$ 键均裂，之后重组为 $Co^{3+}—ONO^-$ 键。无光照条件下，不稳定的亚硝酸基异构体又转化为稳定的硝基异构体。在固态条件下，$[(NH_3)_5Co^{3+}-NO_2^-]Cl(NO_3)$ 的光激发给晶体的辐射面带来极大的压力，使层弯曲，且晶体会发生比自身体积大 $10^2$～$10^5$ 倍的形变来缓解内部聚集的应力[70]。

**专栏 8.3：$[Fe(bpy)_3]^{2+}$ 的自旋交叉**

Fe(Ⅱ)具有 $d^6$ 电子组态。在强场八面体配合物(如$[Fe(CN)_6]^{4-}$)中，基态电子排布是 $t_{2g}^6$(如图 2.26 所示)，产生一$^1A_{1g}$ 基态。在弱场配合物(如$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$)中，基态电子排布是 $t_{2g}^4e_g^2$，对应于一$^5T_{2g}$ 基态。很大一部分的 Fe(Ⅱ)配合物中，低自旋态$^1A_{1g}$ 和高自旋态$^5T_{2g}$ 间能量差较小，两者间的转换即自旋交叉可以被微小的温度变化或光吸收引发[71,72]。

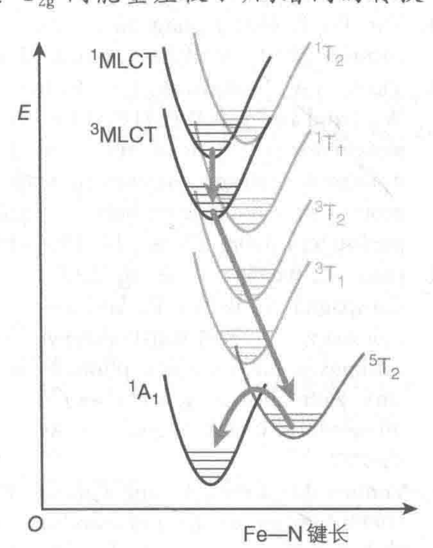


图 8.21 基于 Fe(Ⅱ)自旋交叉配合物的能级示意图[73]

$[Fe(bpy)_3]^{2+}$ 的自旋交叉现象已经被研究得很透彻，其基态是$^1A_{1g}$，可以确认$^5T_{2g}$ 态形成的基本步骤(严格说来，$[Fe(bpy)_3]^{2+}$ 属于 $D_3$ 点群，但为了方便起见，采用不包括 g 的 $O_h$ 命名法)。X 射线吸收光谱表明 Fe—N 键长在高自旋态$^5T_2$ 中比低自旋时长 0.02 nm，因为在高自旋态，$e_g$ 反键轨道中有两个电子存在。对于$^{1,3}T(t_{2g}^5e_g)$态，键长应该在 $A_1(t_{2g}^6)$基态和高自旋态$^5T_2(t_{2g}^4e_g^2)$间(如图 8.21 所示)。

400 nm 波长的光可引发$^1$MLCT 激发态。飞秒分辨荧光光谱和瞬态吸收谱[74]表明，$^1$MLCT 激发态经历一瞬时(约 30 fs)$^3$MLCT 态的系统内过渡，过渡态持续约 120 fs。随后的步骤及高自旋态的形成并没被直接观察到，且最终的光过程——高自旋到低自旋的无辐射跃迁通过寿命长约 665 ps 的基态漂白确认。近来，超速 XANES 研究揭露了可见光引发的溶液中$[Fe(bpy)_3]^{2+}$ 的瞬时结构变化。结果表明，$^3$MLCT 态约 120 fs 的延迟与高自旋态的 X 射线吸收上升过程相一致，这表明了这种两步系统内跃迁级联过程$^1$MLCT→$^3$MLCT→$^5$T，不经过中间态$^{1,3}$T。

226

## 参考文献


1. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (1998) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: an extended view. *Coord. Chem. Rev*, **171**, 3–16.
2. Balzani, V., Bergamini, G., Campagna, S., and Puntoriero, F. (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: overview and general concepts. *Top. Curr. Chem.*, **280**, 1–36.
3. Balzani, V. (2006) Transition metal complexes, in *Handbook of Photochemistry* (eds M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and M.T. Gandolfi), CRC Press, New York, pp. 49–82.
4. Zanello, P. (2003) *Inorganic Electrochemistry*, RSC Publishing, Cambridge.
5. Vlcek, A.A., Dodsworth, E.S., Pietro, W.J., and Lever, A.B.P. (1995) Excited state redox potentials of ruthenium diimine complexes; correlations with ground state redox potentials and ligand parameters. *Inorg. Chem.*, **34**, 1906–1913.
6. Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., and von Zelewsky, A. (1988) Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85–277.
7. Venturi, M., Credi, A., and Balzani, V. (1999) Electrochemistry of coordination compounds: an extended view. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 233–256.
8. Lavie-Cambot, A., Cantuel, M., Leydet, Y., Jonusauskas, G., Bassani, D.M., and McClenaghan, N.D. (2008) Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 2572–2584.
9. Armaroli, N., Accorsi, G., Cardinali, F., and Listorti, A. (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: copper. *Top. Curr. Chem.*, **280**, 69–115.
10. Chen, L.X. (2004) Taking snapshots of photoexcited molecules in disordered media by using pulsed synchrotron X-rays. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2886–2905.
11. Tromp, M., Dent, A.J., Headspith, J., Easun, T.L., Sun, X.-Z., George, M.W., Mathon, O., Smolentsev, G., Hamilton, M.L., and Evans, J. (2013) Energy dispersive XAFS: characterization of electronically excited states of copper(I) complexes. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 7381–7387.
12. Kalyanasundaram, K. (1992) *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London.
13. Balzani, V. and Campagna, S. (eds) (2007) *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, Topics in Current Chemistry, Vols. **280 and 281**, Springer, Berlin.
14. Garcia, E., Kwak, J., and Bard, A.J. (1988) Electrochemistry in liquid sulfur dioxide. 8. Oxidation of iron, ruthenium, and osmium bipyridine complexes at ultramicroelectrodes at very positive potentials. *Inorg. Chem.*, **27**, 4377–4382.
15. Carano, M., Ceroni, P., Maggini, M., Marcaccio, M., Menna, E., Paolucci, F., Roffia, S., and Scorrano, G. (2001) Identification and characterization of redox sites in supramolecular systems and their relevance for the design of photoactive devices. Ru(II)/$C_{60}$-based donor-acceptor dyads. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **66**, 276–290.
16. Balzani, V., Bolletta, F., Gandolfi, M.T., and Maestri, M. (1978) Bimolecular electron transfer reactions of excited states of transition metal complexes. *Top. Curr. Chem.*, **75**, 1–64.
17. Armaroli, N. (2001) Photoactive mono- and polynuclear Cu(I)-phenanthrolines. A viable alternative to Ru(II)-polypyridines? *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 113–124.
18. Gawelda, W., Johnson, M., de Groot, F.M.F., Abela, R., Bressler, C., and


227

Chergui, M. (2006) Electronic and molecular structure of photoexcited $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ probed by picosecond X-ray absorption spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5001–5009.

19. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., and Gandolfi, M.T. (2006) *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL.
20. DeArmond, M.K. and Hillis, J.E. (1971) Luminescence of transition metal $d^6$ chelates. *J. Chem. Phys.*, **54**, 2247–2253.
21. Flamigni, L., Barbieri, A., Sabatini, C., Ventura, B., and Barigelletti, F. (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: iridium. *Top. Curr. Chem.*, **281**, 143–204.
22. Ortiz, J.H.M., Vega, N., Comedi, D., Tirado, M., Romero, I., Fontrodona, X., Parella, T., Vieyra, F.E.M., Borsarelli, C.D., and Katz, N.E. (2013) Improving the photosensitizing properties of ruthenium polypyridyl complexes using 4-methyl-2,2′-bipyridine-4′-carbonitrile as an auxiliary ligand. *Inorg. Chem.*, **52**, 4950–4962.
23. Timpson, C.J., Bignozzi, C.A., Sullivan, B.P., Kober, E.M., and Meyer, T.J. (1996) Influence of solvent on the spectroscopic properties of cyano complexes of ruthenium(II). *J. Phys. Chem.*, **100**, 2915–2925.
24. Maestri, M., Armaroli, N., Balzani, V., Constable, E.C., and Thompson, A.M.W.C. (1995) Complexes of the ruthenium(II)-2,2′:6′,2″-terpyridine family. Effect of electron-accepting and -donating substituents on the photophysical and electrochemical properties. *Inorg. Chem.*, **34**, 2759–2767.
25. Abrahamsson, M., Jäger, M., Kumar, R.J., Österman, T., Persson, P., Becker, H.-C., Johansson, O., and Hammarström, L. (2008) Bistridentate ruthenium(II)polypyridyl-type complexes with microsecond $^3$MLCT state lifetimes: sensitizers for rod-like molecular arrays. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15533–15542.
26. Maestri, M., Balzani, V., Deuschel-Cornioley, C., and von Zelewsky, A. (1992) Photochemistry and luminescence of cyclometallated complexes. *Adv. Photochem.*, **17**, 1–68.
27. Chi, Y. and Chou, P.-T. (2010) Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 638–655.
28. Ghizdavu, L., Lentzen, O., Schumm, S., Brodkorb, A., Moucheron, C., and Kirsch-De Mesmaeker, A. (2003) Synthesis and characterization of optically active and racemic forms of cyclometalated Rh(III) complexes. An experimental and theoretical emission study. *Inorg. Chem.*, **42**, 1935–1944.
29. Indelli, M.T., Chiorboli, C., and Scandola, F. (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Rhodium. *Top. Curr. Chem.*, **280**, 215–256.
30. You, Y. and Nam, W. (2012) Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 7061–7084.
31. Baldo, M.A., Thompson, M.E., and Forrest, S.R. (2000) High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, **403**, 750–753.

228

32. Costa, R.D., Ortí, E., Bolink, H.J., Monti, F., Accorsi, G., and Armaroli, N. (2012) Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8178–8211.
33. Xie, Z., Ma, L., DeKrafft, K.E., Jin, A., and Lin, W. (2010) Porous phosphorescent coordination polymers for oxygen sensing. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 922–923.
34. Ruggi, A., van Leeuwen, F.W.B., and Velders, A.H. (2011) Interaction of dioxygen with the electronic excited state of Ir(III) and Ru(II) complexes: principles

and biomedical applications. *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 2542–2554.

35. Schulz, G.L. and Holdcroft, S. (2008) Conjugated polymers bearing iridium complexes for triplet photovoltaic devices. *Chem. Mater.*, **20**, 5351–5355.
36. Goldsmith, J.I., Hudson, W.R., Lowry, M.S., Anderson, T.H., and Bernhard, S. (2005) Discovery and high-throughput screening of heteroleptic iridium complexes for photoinduced hydrogen production. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7502–7510.
37. Nguyen, J.D., Tucker, J.W., Konieczynska, M.D., and Stephenson, C.R.J. (2011) Intermolecular atom transfer radical addition to olefins mediated by oxidative quenching of photoredox catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4160–4163.
38. Wilde, A.P. and Watts, R.J. (1991) Solvent effects on metal-to-ligand charge-transfer bands in ortho-metalated complexes of iridium(III): estimates of transition dipole moments. *J. Phys. Chem.*, **95**, 622–629.
39. Kozhevnikov, V.N., Zheng, Y., Clough, M., Al-Attar, H.A., Griffiths, G.C., Abdullah, K., Raisys, S., Jankus, V., Bryce, M.R., and Monkman, A.P. (2013) Cyclometalated Ir(III) complexes for high-efficiency solution-processable blue PhOLEDs. *Chem. Mater.*, **25**, 2352–2358.
40. Fernández-Hernández, J.M., Beltrán, J.I., Lemaur, V., Gálvez-López, M.-D., Chien, C.-H., Polo, F., Orselli, E., Fröhlich, R., Cornil, J., and De Cola, L. (2013) Iridium(III) emitters based on 1,4-disubstituted-1H-1,2,3-triazoles as cyclometalating ligand: synthesis, characterization, and electroluminescent devices. *Inorg. Chem.*, **52**, 1812–1824.

229

41. Williams, J.A.G. (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Platinum. *Top. Curr. Chem.*, **281**, 205–268.
42. Wong, K.M.-C. and Yam, V.W.-W. (2011) Self-assembly of luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes: modulation of photophysical properties through aggregation behavior. *Acc. Chem. Res.*, **44**, 424–434.
43. Maestri, M., Sandrini, D., Balzani, V., Chassot, L., Jolliet, P., and von Zelewsky, A. (1985) Luminescence of ortho-metallated platinum(II) complexes. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 375–379.
44. Barigelletti, F., Sandrini, D., Maestri, M., Balzani, V., Von Zelewsky, A., Chassot, L., Jolliet, P., and Maeder, U. (1988) Temperature dependence of the luminescence of cyclometalated palladium(II), rhodium(III), platinum(II), and platinum(IV) complexes. *Inorg. Chem.*, **27**, 3644–3647.
45. Kalinowski, J., Fattori, V., Cocchi, M., and Williams, J.A.G. (2011) Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 2401–2425.
46. Cebrián, C., Mauro, M., Kourkoulos, D., Mercandelli, P., Hertel, D., Meerholz, K., Strassert, C.A., and De Cola, L. (2013) Luminescent neutral platinum complexes bearing an asymmetric N^N^N ligand for high-performance solution-processed OLEDs. *Adv. Mater.*, **25**, 437–442.
47. Cocchi, M., Virgili, D., Fattori, V., Rochester, D.L., and Williams, J.A.G. (2007) NCN-coordinated platinum(II) complexes as phosphorescent emitters in high-performance organic light-emitting devices. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 285–289.
48. Chassot, L., Von Zelewsky, A., Sandrini, D., Maestri, M., and Balzani, V. (1986) Photochemical preparation of luminescent platinum(IV) complexes via oxidative addition on luminescent platinum(II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6084–6085.
49. Von Zelewsky, A., Suckling, A.P., and Stoeckli-Evans, H. (1993) Thermal and photochemical oxidative addition of alkyl halides to the cyclometalated complex *cis*-bis[2-(2-thienyl)pyridine]platinum(II).

Inorg. Chem., **32**, 4585–4593.

50. Sandrini, D., Maestri, M., Balzani, V., Chassot, L., and Von Zelewsky, A. (1987) Photochemistry of the orthometalated *cis*-bis[2-(2-thienyl)pyridine]platinum(II) complex in halocarbon solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7720–7724.
51. Thomas, S.W., Venkatesan, K., Müller, P., and Swager, T.M. (2006) Dark-field oxidative addition-based chemosensing: new bis-cyclometalated Pt(II) complexes and phosphorescent detection of cyanogen halides. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16641–16648.
52. Seybold, P.G. and Gouterman, M. (1969) Porphyrins: XIII: Fluorescence spectra and quantum yields. *J. Mol. Spectr.*, **31**, 1–13.
53. Feitelson, J. and Mauzerall, D. (1982) Reactions of triplet states of a porphyrin measured by delayed fluorescence. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1623–1628.
54. Forster, L.S. (2002) Thermal relaxation in excited electronic states of $d^3$ and $d^6$ metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 59–92.
55. Sabbatini, N. and Balzani, V. (1972) Photosensitized aquation of the hexacyanochromate(III) ion. Evidence against the doublet mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7587–7589.
56. Wasgestian, H.F. (1972) Evidence against the doublet hypothesis. Photolysis of hexacyanochromate(III) in dimethylformamide. *J. Phys. Chem.*, **76**, 1947–1951.
57. Cable, M.L., Levine, D.J., Kirby, J.P., Gray, H.B., and Ponce, A. (2011) Luminescent lanthanide sensors, in *Inorganic Photochemistry* (eds R. van Eldik and G. Stochel), Academic Press, pp. 1–45.
58. Haas, Y. and Stein, G. (1971) Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions. Role of solvents and anions. *J. Phys. Chem.*, **75**, 3668–3677.
59. Balzani, V. and Scandola, F. (1991) *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, New York.
60. Horrocks, W.D. and Albin, M. (1984) Lanthanide ion luminescence in coordination chemistry and biochemistry, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1–104.

230

61. Sabbatini, N., Dellonte, S., Ciano, M., Bonazzi, A., and Balzani, V. (1984) Spectroscopic and photophysical properties of the Europium (III) cryptate [$Eu^{3+} \subset 2.2.1$]. *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 212–216.
62. Alpha, B., Balzani, V., Lehn, J.-M., Perathoner, S., and Sabbatini, N. (1987) Luminescence probes: the $Eu^{3+}$ and $Tb^{3+}$ cryptates of polypyridine macrobicyclic ligands. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1266–1267.
63. Alpha, B., Ballardini, R., Balzani, V., Lehn, J.-M., Perathoner, S., and Sabbatini, N. (1990) Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study. *Photochem. Photobiol.*, **52**, 299–306.
64. New, E.J., Parker, D., Smith, D.G., and Walton, J.W. (2010) Development of responsive lanthanide probes for cellular applications. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **14**, 238–246.
65. Moore, E.G., Samuel, A.P.S., and Raymond, K.N. (2009) From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 542–552.
66. Eliseeva, S.V. and Bunzli, J.-C.G. (2010) Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 189–227.
67. Balzani, V. and Carassiti, V. (1970) *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London.
68. Chen, L.X., Jäger, W.J.H., Jennings, G., Gosztola, D.J., Munkholm, A., and Hessler, J.P. (2001) Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure. *Science*, **292**, 262–264.
69. Polo, A.S., Itokazu, M.K., Frin, K.M., de Toledo Patrocínio, A.O., and Iha, N.Y.M. (2006) Light driven *trans*-to-*cis*

isomerization of stilbene-like ligands in *fac*-$[Re(CO)_3(NN)(trans\text{-}L)]^+$ and luminescence of their photoproducts. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 1669–1680.

70. Naumov, P., Sahoo, S.C., Zakharov, B.A., and Boldyreva, E.V. (2013) Dynamic single crystals: kinematic analysis of photoinduced crystal jumping (the photosalient effect). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 9990–9995.
71. Létard, J.-F., Guionneau, P., Nguyen, O., Costa, J.S., Marcén, S., Chastanet, G., Marchivie, M., and Goux-Capes, L. (2005) A guideline to the design of molecular-based materials with long-lived photomagnetic lifetimes. *Chem. Eur. J.*, **11**, 4582–4589.
72. Thompson, J.R., Archer, R.J., Hawes, C.S., Ferguson, A., Wattiaux, A., Mathoniere, C., Clerac, R., and Kruger, P.E. (2012) Thermally and photo-induced spin crossover behaviour in an Fe(II) imidazolylimine complex: $[FeL_3](ClO_4)_2$. *Dalton Trans.*, **41**, 12720–12725.
73. Bressler, C., Milne, C., Pham, V.-T., ElNahhas, A., van der Veen, R.M., Gawelda, W., Johnson, S., Beaud, P., Grolimund, D., Kaiser, M. *et al.* (2009) Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron(II) complex. *Science*, **323**, 489–492.
74. Gawelda, W., Cannizzo, A., Pham, V.-T., van Mourik, F., Bressler, C., and Chergui, M. (2007) Ultrafast nonadiabatic dynamics of $[Fe^{II}(bpy)_3]^{2+}$ in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8199–8206.

# 9 双分子氧化还原过程中光能与化学能的相互转化

231

## 9.1 作为反应物的光

在化学和光之间起关键作用的化学反应类型是电子转移[1-3]。当光作为反应物(光化学反应)时：

$$A + h\nu \rightarrow {}^*A \quad (9.1)$$

$$^*A + B \rightarrow A^+ + B^- \quad (9.2)$$

电子转移中有两种可能的能态，如图 9.1 所示。

232

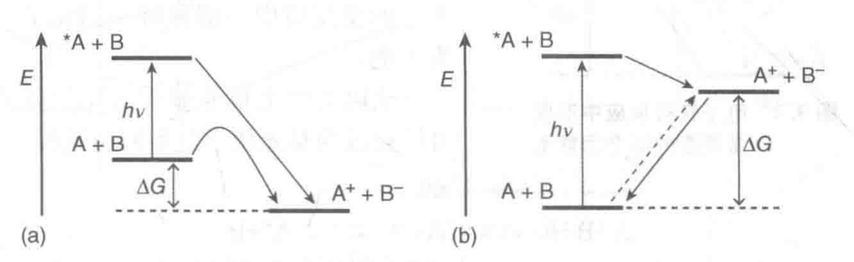



**图 9.1　对于涉及激发态反应物的电子转移反应的两种可能能态示意图**

图 9.1(a)所示为释放能量的暗反应，该反应受动力学因素(高的活化能)的影响而缓慢进行。光照激发后，还原剂 A 转化成更强还原剂* A(见 4.6 节)，使* A 和 B 之间的反应比 A 和 B 之间的反应释放更多的能量。随着释放能量的增加，活化能逐渐降低(如图 6.7 所示)，涉及激发态的反应将比涉及基态的反应快得多。在这一类体系中，光克服了动力学障碍并起到了催化剂的作用。

图 9.1(b)所示为暗反应 $A+B \rightarrow A^+ + B^-$，该反应由于热力学因素而不能发生。光激发导致形成* A，* A 是比 A 更强的还原剂，使 $A+B \rightarrow A^+ + B^-$ 在热力学上可以反应。因而光可以通过* A+B 状态使 A+B 成为 $A^+ + B^-$，并且该过程中少量光能被转化为产物的化学能。当 $A^+$ 和 $B^-$ 进行反电子转移反应形成 A+B 后，转化的能量被释放。

对于氧化还原过程中光能转化为化学能的研究，所需化合物应具备光解稳定性并能够经受可逆氧化还原过程。多吡啶系列的金属配合物既满足了这两个要求，也具有广泛的氧化还原电位和激发态能量(见 8.4 节和 8.5 节)。

如第 10 章所述，超分子体系中，光致氧化还原反应的两个反应物直接或通过

某些化学键相连，光诱导电子转移反应所形成的光能向化学能的转化被广泛用于给分子人工装置和设备提供能量。

## 9.2 作为产物的光

在电子转移反应中，光也可以成为产物(化学发光反应)：

$$A^{+}+B^{-}\rightarrow {}^{*}A+B \tag{9.3}$$

$$^{*}A\rightarrow A+h\nu \tag{9.4}$$

如图 9.2 所示，这个过程区别于图 9.1 所示的过程，因为 $A^{+}+B^{-}$ 的能量比 A+B 和 $^{*}$A+B 都高。在这种情况下，从 A+B 到 $A^{+}+B^{-}$ 的反应可以由热或光化学驱动。当 $A^{+}$ 和 $B^{-}$ 可以以其他方式(如电化学)来制备并混合在一起时，发送电子转移形成 A+B 并将过量自由能完全耗散为热量，或者形成$^{*}$A+B 并耗散较少能量。对于后者，$^{*}$A 发生辐射失活(发光)，此类反应中一部分可利用化学能转化为光能。

233

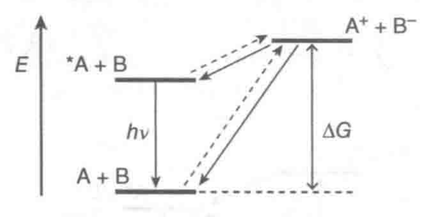


**图 9.2 电子转移反应中形成激发态的能态示意图**

从以上讨论很明显看出化学发光过程可以被认为是光化学过程的逆过程。

$$\xrightarrow{\text{光化学}}$$
$$A+B+h\nu \rightleftarrows {}^{*}A+B \rightleftarrows A^{+}+B^{-} \tag{9.5}$$
$$\xleftarrow{\text{化学发光}}$$

对于氧化还原过程中化学能转化为光能的研究，所需化合物应具备光解稳定性并能经受可逆氧化还原过程，还要具有发光激发态。金属配合物通常满足这些需求(见 8.4 节和 8.5 节)。

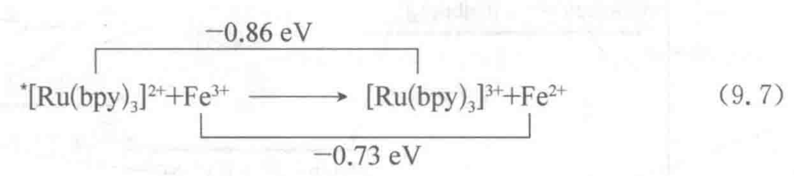
## 9.3 光能向化学能的转化

激发态的氧化还原过程中，光能容易转化为化学能。例如，含有$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(bpy=2,2-联吡啶)和铁离子的溶液[4]。由于$[Ru(bpy)_3]^{3+}/[Ru(bpy)_3]^{2+}$的还原电位为 1.26 V，$Fe^{3+}/Fe^{2+}$的还原电位为 0.73 V，平衡向左移动：

$$[Ru(bpy)_3]^{2+}+Fe^{3+} \not\longrightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+}+Fe^{2+} \tag{9.6}$$
(+1.26 eV；−0.73 eV)

在光激发下，用优良还原剂$^{*}[Ru(bpy)_3]^{2+}$来替换弱还原剂$[Ru(bpy)_3]^{3+}$，可

能发生氧化猝灭：




(9.7)

如图 9.3 所示，反应 9.7 的产物比基态反应物的能量更高，这意味着一部分光能(0.53 eV，$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 激发态能量的 25%)转变成化学能。但是，这样的化学能不能储存，因为产物$[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 和 $Fe^{2+}$ 经过快速电子转移反应(反电子转移)导致$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的形成。人们研究了几十种此类过程，记录了大量电子转移反应数据。[5]

234

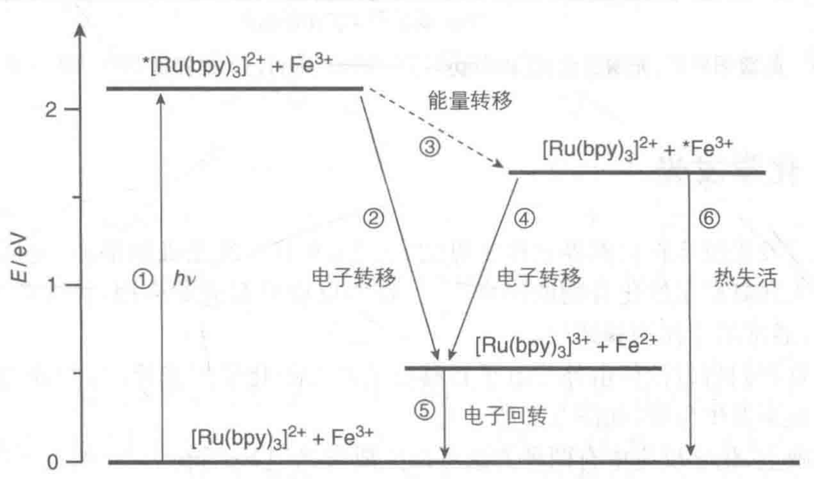



**图 9.3 能级图显示，在 $Fe^{3+}$ 存在下光激发$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 使光能转化为化学能(能量转移(步骤③)猝灭在热力学上是允许的，但没有证据证明这条路线[4])**

图 9.4 描述了另一种光能转化为化学能的方式[4]。

Ru(Ⅱ)和/或 Cr(Ⅲ)配合物可以吸收特定波长的光。在第一种情况中，得到激发态 Ru 配合物，它是一种优良还原剂可以与$[Cr(bpy)_3]^{3+}$ 反应生成$[Ru(bpy)_3]^{3+}$和$[Cr(bpy)_3]^{2+}$。该反应将 71%的激发态反应物(2.12 eV)的光谱能量转化为产物的化学能。在第二种情况中，光吸收形成强氧化剂$^*[Cr(bpy)_3]^{3+}$，与$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 反应再次生成$[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 和$[Cr(bpy)_3]^{2+}$，88%的激发态反应物(1.71 eV)的光谱能量转化为产物化学能。

235

注意，从$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 到$[Cr(bpy)_3]^{3+}$ 的能量转移后会发生氧化还原，再次生成$[Ru(bpy)_3]^{3+}$ 和$[Cr(bpy)_3]^{2+}$(如图 9.4 所示)。因此，无论$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 的吸收物质和猝灭机理如何，该体系都获得相同产物。产物是强氧化剂和强还原剂，经过快速反电子转移反应迅速耗散转换能量。应该记住，Cr(Ⅱ)配合物在发生水合反应时并不稳定。

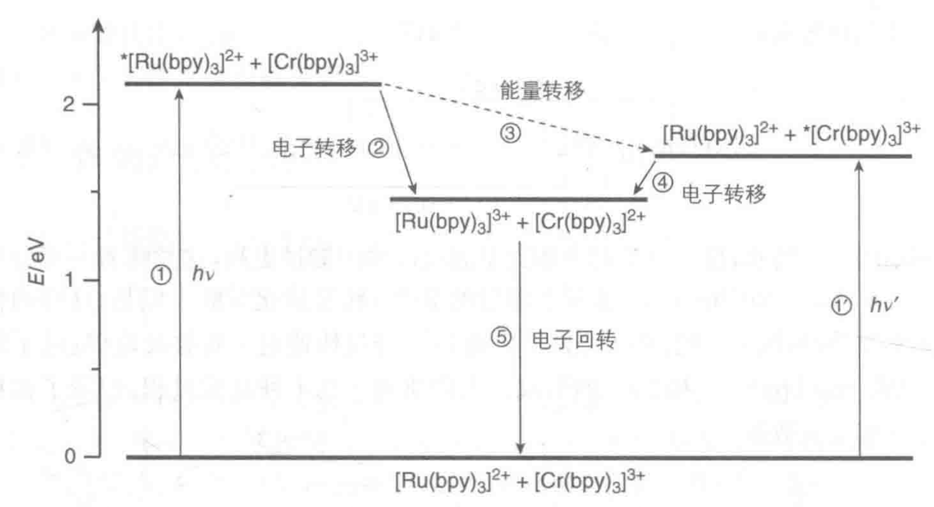



**图 9.4 能级图显示，光激发含有 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 和 $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ 的溶液使光能转换成化学能**

## 9.4 化学发光

化学发光反应在自然界是很常见的(见 13.9 节)，发光机制很多，包括高能物质的消失和高稳定性化合物的形成[6,7]。这些反应具有商业应用，例如荧光棒[8]，原名棒，通常用于休闲和捕鱼。

本章我们将讨论仅由外球电子转移反应产生的化学发光反应，两种物质只交换电子而不发生分解(如图 9.2 所示)。

原则上，化学反应中有两种方法可以生成发光 $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 的电子激发态。一种方法(见反应 9.8)是用物质 X 氧化 $[Ru(bpy)_3]^{+}$，X 具有比 0.84 V 高的还原电位 $E^0(X/X^-)$；另一种方法(见反应 9.9)是用物质 Y 还原 $[Ru(bpy)_3]^{3+}$，Y 具有比 −0.86 V 低的电位 $E^0(Y/Y^-)$。

$$[Ru(bpy)_3]^{+} + X \rightarrow {}^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + X^- \tag{9.8}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{3+} + Y^- \rightarrow {}^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + Y \tag{9.9}$$

$${}^*[Ru(bpy)_3]^{2+} \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{2+} + h\nu \tag{9.10}$$

各种各样的氧化剂(如 $S_2O_8^{2-}$)[9,10]和还原剂(如草酸盐)[11]可以被用于化学发光过程。在某些情况下(如用 $OH^-$)，反应机制不是简单的外球电子转移，发光物质可能是稍作修饰(在配位体)的配合物。

## 9.5 电化学发光

使 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 溶液发生化学发光最温和的方法是通过电化学原位生成氧

化和/或还原形式配合物[12-14]。有三个经典实验属于这种方法。 236

(1) 通过切换合适溶剂(如乙腈)中工作电极的电位,该电极的电位位于$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的氧化还原电位之间[12]。在这种情况下,在同一空间区域产生的还原态和氧化态物质发生归中反应,生成激发态和基态:

$$[Ru(bpy)_3]^{2+} + e^- \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{+} \tag{9.11}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{2+} - e^- \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+} \tag{9.12}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{+} + [Ru(bpy)_3]^{3+} \rightarrow {}^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + [Ru(bpy)_3]^{2+} \tag{9.13}$$

(2) 通过在强氧化剂的存在下还原$[Ru(bpy)_3]^{2+}$。例如,在$S_2O_8^{2-}$的存在下持续还原工作电极上的$[Ru(bpy)_3]^{2+}$产生光[9,10]。该氧化剂在第一次单电子氧化反应中产生强氧化剂$SO_4^-$,它能把$[Ru(bpy)_3]^{+}$氧化成$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$(见 9.16 反应),或者把$[Ru(bpy)_3]^{2+}$氧化成$[Ru(bpy)_3]^{3+}$(见 9.17 反应),然后与$[Ru(bpy)_3]^{+}$(见 9.13 反应)反应生成发光激发态:

$$[Ru(bpy)_3]^{2+} + e^- \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{+} \tag{9.14}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{2+} + SO_4^- + SO_4^{2-} \tag{9.15}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{+} + SO_4^- \rightarrow {}^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + SO_4^{2-} \tag{9.16}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{2+} + SO_4^- \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+} + SO_4^{2-} \tag{9.17}$$

(3) 通过在强还原剂存在下氧化$[Ru(bpy)_3]^{2+}$。例如,在$C_2O_4^{2-}$存在下持续氧化工作电极上的$[Ru(bpy)_3]^{2+}$产生光[11,15]。该还原剂在第一次单电子反应(见反应 9.19)中产生强还原剂$CO_2^-$自由基,它能够把$[Ru(bpy)_3]^{3+}$还原成$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$激发态:

$$[Ru(bpy)_3]^{2+} - e^- \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+} \tag{9.18}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{2+} + CO_2 + CO_2^- \tag{9.19}$$

$$[Ru(bpy)_3]^{3+} + CO_2^- \rightarrow {}^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + CO_2 \tag{9.20}$$

在单一潜在步骤使用共反应物(如过硫酸盐和草酸)产生 ECL(电化学发光)的可能性开辟了一系列水相环境中的应用,因为水的有限电位窗口阻碍了$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的湮灭机制。目前,与$[Ru(bpy)_3]^{2+}$最常用的共反应物是三丙胺,显示出很高的 ECL 效率[13]。 237

在分析上的应用是利用$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ECL 测定的高灵敏度——低至皮摩尔水平,以及对浓度的线性响应[13,14,16]。ECL 相比荧光标记的优势在于,它不需要光源,也不受散射光和样品中荧光杂质的影响。通过使用 ECL 活性物质标记生物分子,人们已发现 ECL 的商业用途,它在许多临床上重要的分析物(如 α-甲胎蛋白,地高辛,

促甲状腺激素,蛋白和甾体激素以及各种抗体)中具有高灵敏度和选择性[13,17]。

发光电化学电池(光能转换器,见 14.7.3 节)的工作原理是固体电化学发光的基础。

## 9.6 光吸收的敏化剂

反应物不能吸收光以及/或者它们的激发态过于短暂是否会导致“潜在”光化学反应不能发生呢?例如,黑暗环境中不发生需要吸收 1 eV 能量的化学反应。原则上,可见光激发的反应在热力学上是允许发生的[如图 9.1(b)所示]。但是,如果 A 和 B 都不能吸收激发光,则不发生反应。

这种“潜在”的光化学反应可以被某些物质诱发(或敏化),这些物质具有特定的氧化还原、光谱和激发态性质,最初叫作光吸收敏化剂(LAS)[1],能促进(如图 9.5 所示)与 C 型光催化相似的循环电子转换光敏化过程(见专栏 6.2)。LAS 化合物进行如下过程:① 吸收光形成激发态;② 激发态必须能可逆氧化(或还原)一种反应物;③ 还原(或氧化)态的光敏剂必须能可逆还原(或氧化)其他反应物,从而完成氧化还原过程并再生 LAS。

238

$$A + B + h\nu \xrightarrow{LAS} A^+ + B^-$$

**图 9.5 光敏电子转换反应示意图(LAS:光吸收敏化剂)**

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 满足上述要求,被广泛用作 LAS。

在众多可以被$[Ru(bpy)_3]^{2+}$敏化的“潜在”光化学反应中,三苯基胺($Nph_3$)还原甲基紫精(1,1′-二甲基-4,4′-双吡啶二价阳离子,$MV^{2+}$)的反应十分有趣[19]:

$$MV^{2+} + NPh_3 \nrightarrow MV^{+} + NPh_3^{+},\ \Delta G = +1.45\ eV \qquad (9.21)$$

这个过程在暗反应中属于强烈吸收能量的,但可以由可见光(即具有高于 1.45 eV 能量含量的光子)诱导反应。

但是 $MV^{2+}$ 和 $NPh_3$ 都不吸收可见光,所以这个“潜在”的光化学反应在直接照射后也不发生:

$$MV^{2+} + NPh_3 + h\nu \nrightarrow MV^{+} + NPh_3^{+}, \Delta G < 0 \quad (9.22)$$

当溶液中含有$[Ru(bpy)_3]^{2+}$时,$[Ru(bpy)_3]^{2+}$可以被可见光激发,其激发态还原$MV^{2+}$为$MV^{+}$。使用高浓度的$NPh_3$,$[Ru(bpy)_3]^{3+}$与$NPh_3$的反应优于$[Ru(bpy)_3]^{3+}$与$MV^{+}$的反电子转移反应,实验的最终结果是$[Ru(bpy)_3]^{2+}$吸收光诱导了式(9.22)所示的潜在光化学反应的发生(如图 9.6 所示)。

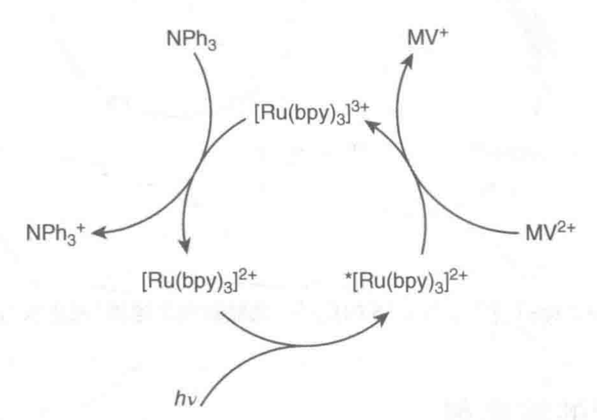



**图 9.6 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$作为光吸收敏化剂(LAS)的例子:光能转换成化学能[19]**

实际应用中更重要的是将水分解为氢气和氧气:

239

$$\frac{1}{2}H_2O + h\nu \nrightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{4}O_2, \Delta G = +1.23 \text{ eV} \quad (9.23)$$

该反应在黑暗环境中吸收 1.23 eV 的能量,可以由可见光光子驱动,但水不吸收这些光子。原则上,即使在这种情况下,$[Ru(bpy)_3]^{2+}$也可以发挥 LAS 的作用。在 pH=7 时,能量的相关步骤如下:

$$^*[Ru(bpy)_3]^{2+} + H^{+} \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+} + \frac{1}{2}H_2; \Delta G = -0.44 \text{ eV} \quad (9.24)$$

$$[Ru(bpy)_3]^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow [Ru(bpy)_3]^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^{+}; \Delta G = -0.45 \text{ eV} \quad (9.25)$$

然而实际上,即使在催化剂的存在下式(9.24)的反应也十分缓慢,不能与激发态衰变相竞争。正如 11.3 节所述,光化学水分解确实需要更复杂、设计更巧妙的体系。

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$为 LAS 也可以将光能转换成电能(中间经化学能转换)。例如,由煅烧的玻璃盘隔开的两个相同格子组成的原电池,其中一端电极为铂电极,电解质溶液为含有$[Ru(bpy)_3]^{2+}$和$Fe^{3+}$的水溶液[20]。如果一个格子被照亮,另一个保持在黑暗中,则能产生电位,电位高低取决于入射光强度(光电效应,如图 9.7 所示)。

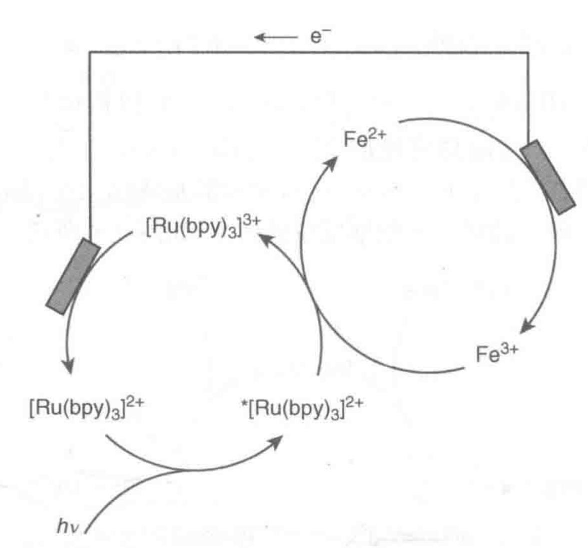



图 9.7 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 作为 LAS 的例子：光能转换为电能(光生伏打效应)[20]

240

## 9.7 光发射的敏化剂

与 LAS 驱动“潜在”光化学反应相同，“潜在”化学发光反应也可以通过加入合适的光发射敏化剂(LES)来驱动[1]。如图 9.8 所示，LES 必须进行如下过程：① 必须被一种反应物氧化(或还原)；② 所得的氧化(或还原)态必须再氧化(或还原)其他反应物，生成激发态 $^*$LES；③ 激发态经过辐射失活(发光)再生基态的 LES。在这种方式中，一部分 $A^+$ 和 $B^-$ 之间电子转移反应释放的能量被引导至发光。

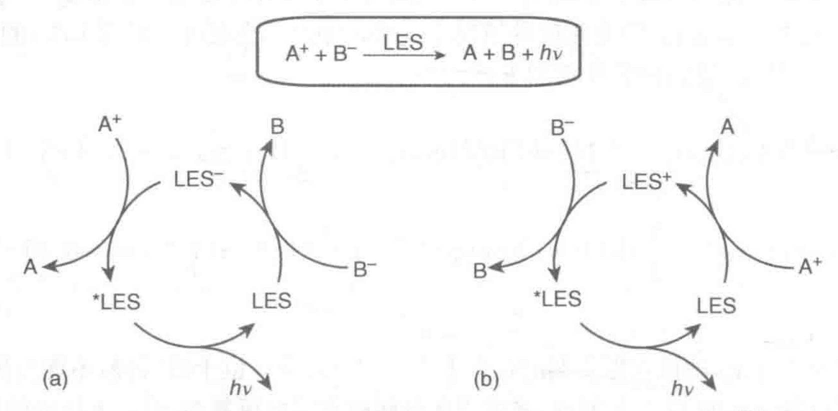



图 9.8 敏化化学发光电子转移反应示意图(LES：光发射敏化剂[1])

过去关于 LES 比 LAS 的研究少，但由于它们在显示设备领域的应用，目前引起了广泛的兴趣(见 14.7 节)。LAS 和 LES 的稳定性和氧化还原所需的条件是一样的。然而从光谱角度来说，氧化还原条件有所不同(例如，LES 并不需要有强烈

的吸收带，LAS 不需要发荧光），由于 LAS 必须具有长的激发态寿命，同时 LES 必须具有高发射效率，因此这两种情况下激发态的缓慢无辐射失活是基本要求。因此，具有 LAS 作用的化合物往往具有 LES 作用也就不奇怪了。因为其氧化还原和激发态特性，钌(Ⅱ)多吡啶配合物满足大多数对 LAS 和 LES 的要求。

一个有趣的潜在化学发光反应的例子是实验室中常在酸性介质中用草酸根离子还原二氧化铅：

$$\frac{1}{2}PbO_2+\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}+2H^+\rightarrow\frac{1}{2}Pb^{2+}+CO_2+H_2O;\ \Delta G\approx-2\ eV \quad (9.26)$$

此反应仅产热，通过释放足够多的能量产生可见光。然而，在$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的存在下，发光十分容易[11]。最可能的反应机理是首先 $PbO_2$ 氧化$[Ru(bpy)_3]^{2+}$[见式(9.27)]，然后 $C_2O_4^{2-}$ 还原$[Ru(bpy)_3]^{3+}$[见式(9.19)和式(9.20)]，得到发光性的$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$激发态(如图 9.9 所示)。

$$[Ru(bpy)_3]^{2+}+\frac{1}{2}PbO_2+2H^+\rightarrow[Ru(bpy)_3]^{3+}+\frac{1}{2}Pb^{2+}+H_2O \quad (9.27)$$

241

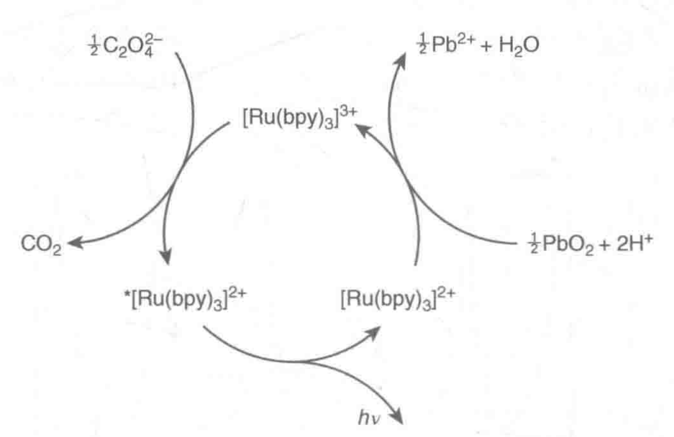



**图 9.9 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$作为光发射敏化剂(LES)的例子：化学能转换成光能**[11]

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$在前面讨论的电化学发光反应中也发挥了 LES 的作用，包括$[Ru(bpy)_3]^{2+}$和 $S_2O_8^{2-}$、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$和 $C_2O_4^{2-}$ 以及仅有$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的反应[见式(9.5)]。式(9.11)～式(9.13)所示为电致化学发光过程，图 9.10 所示的过程在某种程度上与前面讨论的光电效应(如图 9.7 所示)相反。

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$发挥 LES 作用的最奇特的过程是振荡 Belousov - Zhabotinsky 反应。这个著名的反应主要是$[Fe(phen)_3]^{2+}$(phen 为 1,10 -邻菲罗啉)催化的溴酸根离子氧化羧酸：

$$\begin{aligned}&3BrO_3^-+5CH_2(COOH)_2+3H^+\xrightarrow{[Fe(phen)_3]^{2+}}\\&4CO_2+3BrCH(COOH)_2+2HCOOH+5H_2O\end{aligned} \quad (9.28)$$

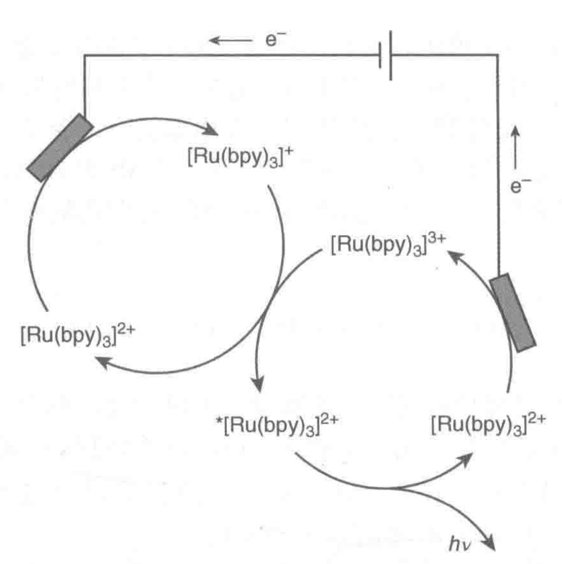



**图 9.10 使用$[Ru(bpy)_3]^{2+}$作为 LES 的例子：电能转换为光能**[12]

此反应通过周期性速率波动进行，这也导致了催化剂的还原态和氧化态的浓度的波动。当使用$[Ru(bpy)_3]^{2+}$代替$[Fe(phen)_3]^{2+}$时，由于$[Ru(bpy)_3]^{3+}$可以被羧酸还原从而发光[见式(9.19)和式(9.20)]，因此$[Ru(bpy)_3]^{3+}$的浓度波动和羧酸的存在产生了振荡化学发光，如图 9.11 所示(人工萤火虫)[21]。

242

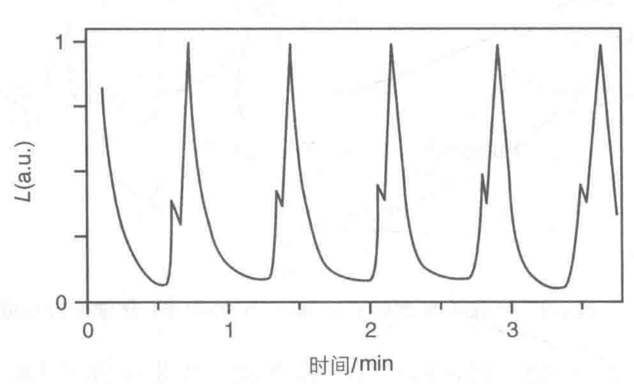



**图 9.11 Belousov - Zhabotinsky 反应中$[Ru(bpy)_3]^{2+}$为 LES 时的振荡化学发光**[21]

## 参考文献

1. Balzani, V., Bolletta, F., Ciano, M., and Maestri, M. (1983) Electron transfer reactions involving light. *J. Chem. Educ.*, **60**, 447–450.

243

2. Balzani, V. (ed.) (2001) *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
3. Kavarnos, G.J. (1993) *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
4. Balzani, V., Bolletta, F., Gandolfi, M.T., and Maestri, M. (1978) Bimolecular elec-

tron transfer reactions of excited states of transition metal complexes. *Top. Curr. Chem.*, **75**, 1–64.

5. Hoffman, M.Z., Bolletta, F., Moggi, L., and Hug, G.L. (1989) Rate constants for the quenching of excited states of metal complexes in fluid solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 219–543.
6. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
7. Turro, N.J., Ramamurthy, V., and Scaiano, J.C. (2010) *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito.
8. Salter, C., Range, K., and Salter, G. (1999) Laser-induced fluorescence of lightsticks. *J. Chem. Educ.*, **76**, 84–85.
9. Bolletta, F., Ciano, M., Balzani, V., and Serpone, N. (1982) Polypyridine transition metal complexes as light emission sensitizers in the electrochemical reduction of the persulfate ion. *Inorg. Chim. Acta*, **62**, 207–213.
10. White, H.S. and Bard, A.J. (1982) Electrogenerated chemiluminescence. 41. Electrogenerated chemiluminescence and chemiluminescence of the Ru(2,2′-bpy)$_3^{2+}$ - $S_2O_8^{2-}$ system in acetonitrile-water solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6891–6895.
11. Rubinstein, I. and Bard, A.J. (1981) Electrogenerated chemiluminescence. 37. Aqueous ecl systems based on tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(2+) and oxalate or organic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 512–516.
12. Tokel-Takvoryan, N.E., Hemingway, R.E., and Bard, A.J. (1973) Electrogenerated chemiluminescence. XIII. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence studies of ruthenium chelates. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6582–6589.
13. Bard, A.J. (ed) (2004) *Electrogenerated Chemiluminescence*, Marcel Dekker, New York.
14. Richter, M.M. (2004) Electrochemiluminescence (ECL). *Chem. Rev.*, **104**, 3003–3036.
15. Balzani, V. and Bolletta, F. (1981) Chemiluminescence from electron transfer reactions of transition metal complexes. *J. Photochem.*, **17**, 479–485.
16. Miao, W. (2008) Electrogenerated chemiluminescence and its biorelated applications. *Chem. Rev.*, **108**, 2506–2553.
17. Hu, L. and Xu, G. (2010) Applications and trends in electrochemiluminescence. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3275–3304.
18. Whitten, D.G. (1980) Photoinduced electron transfer reactions of metal complexes in solution. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 83–90.
19. Young, R.C., Meyer, T.J., and Whitten, D.G. (1975) Kinetic relaxation measurement of rapid electron transfer reactions by flash photolysis. Conversion of light energy into chemical energy using the tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(3+)-tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(2+*) couple. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4781–4782.
20. Lin, C.-T. and Sutin, N. (1976) Quenching of the luminescence of the tris(2,2′-bipyridine) complexes of ruthenium(II) and osmium(II). Kinetic considerations and photogalvanic effects. *J. Phys. Chem.*, **80**, 97–105.
21. Bolletta, F. and Balzani, V. (1982) Oscillating chemiluminescence from the reduction of bromate by malonic acid catalyzed by tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(II). *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4250–4251.

245

# 10　光驱动的分子器件和机器

## 10.1　分子、自组织和共价合成设计

光相关的功能类型和用途取决于利用光子的体系的性能。有些分子本身就具有优异的光物理/光化学性能{如$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(bpy＝2,2′-联吡啶),见 8.5.1 节和 8.4.4 节}。然而,在大多数情况下,当两个或多个分子元件以一个有序的方式连接在一起时,光子的利用会更加有效。在生物化学系统中,分子自组装和自组织是一个主要过程[1]。令人感到惊叹的是大自然如何掌握弱的分子间力,以构建复杂的分子器件和机器[2,3]。通过自组织构建人工多组分结构,需要适当地编程分子器件并完全控制系统中所有涉及热力学产物的弱分子间力(包括溶质-溶剂相互作用)[4]。这项艰巨的任务,有时可通过精心设计化学分子元件来完成。一些复杂的多组分结构已经通过人工分子元件的自组装和自组织得到了[5]。然而,通过分子自组装和自组织构建人工光电器件和机器是一项更加困难的任务,因为需要对各种分子组分进行编程,不仅为了将其自组装成结构有序的体系,也是为了其功能的集成,如要求纳米级器件或机器按照预期执行光相关的操作[6]。基于弱相互作用的多组分体系的另一个缺点是脆弱,因为它们可以由外部扰动而解离(如溶剂和 pH 值的变化)。因此,人工纳米器件和设备通常基于分子器件组分中的共价键,通过现代合成化学的强大策略和技术来构建。

现在人们认识到,通过自下而上的分子式分子组建多组分体系对于设计和构建能够处理光激发的人造分子器件和机器开启了几乎无限的可能性(如图 10.1 所示)。

246

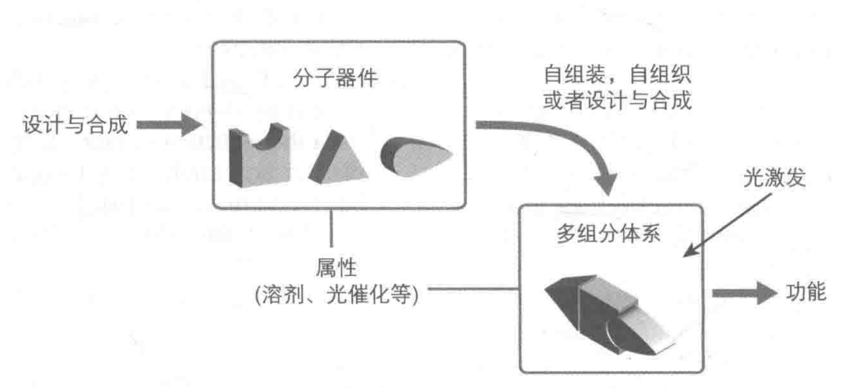



**图 10.1　可利用光激发从分子合成功能多组分系统**

## 10.2 光输入和输出：读、写和擦除

任何一种器件或机器都需要基板、能量和信息信号。如果我们希望在纳米尺度上进行操作，必须用分子作为基板。分子确实是纳米尺寸的实体，特别是在多组分系统中适当组装时，可以利用能量和信号作为器件和机器来运行。

分子器件和机器的运行依赖于输入和输出的因/果关系[7]。流程一般如图10.2所示。我们先从一类物质X开始，其属性通过适当的输入可以被检测（读出），输入读取$I_r$(X)，产生输出读取$O_r$(X)。然后，通过输入能量，在X上写入信息，输入写入，经过$I_W$(X→Y)，将X转换成Y。因为X和Y是分子，写入过程一定是一个化学反应①。在施加$I_W$之后，读取$I_r$(Y)系统，会得到一个揭示了系统的新状态$O_r$(Y)。

247

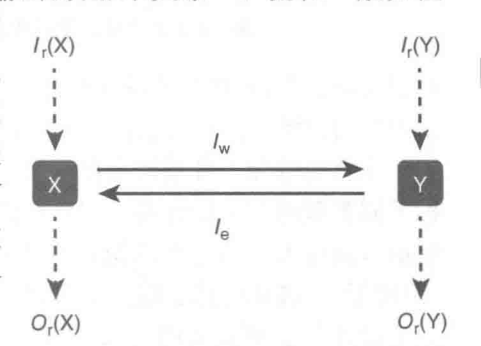



**图10.2 分子的读、写和擦除（所有这些操作都可以通过光照来进行。$I_r$和$O_r$分别是光读取的输入和输出，揭示了系统的状态。$I_W$和$I_e$是光写入和光擦除的输入，是X和Y分子的互变异构[7]）**

光读取分子最有效，例如，通过吸收或发射光谱。光也可在分子上写入，这意味着可通过光化学反应将它们转换成其他种类。在一个分子上用光信号写入后，通常可以通过反向的光反应使用不同波长的光擦除已经写入的信息（见下文）。

## 10.3 信息处理的分子器件

### 10.3.1 光致变色系统用于分子记忆

术语“光致变色”定义为分子能够可逆地在两种不同吸收光谱的状态之间转化，至少有一个反应是光激发的[6,8-10]（见14.2节）。当然，这两种不同状态不仅是它们的吸收光谱不同，而且其他一些参数如氧化还原电位、酸/碱强度、介电常数等也有所不同。

在光致变色体系中能够相互转化的物质是其异构体，因为光化学反应只是简单地导致分子中电子和核结构重排，存在或不存在可逆的化学键断裂。光激发导致从一个稳定的异构体A转换成一个能量更高的异构体B，B只要克服或高或低的能垒就能重新转换为A（如图10.3所示）。

经过光化学转化后（使用激光可以在几个飞秒内完成该过程），将会发生自发

① 在这种情况下，“化学反应”可以被视为任何类型的电子、核结构的分子或核结构的超分子系统的过程变化，例如，基态转化为电子激发态。

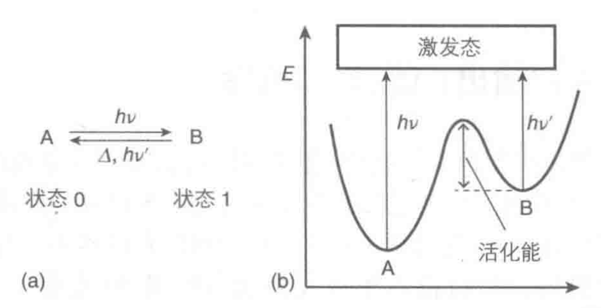



**图 10.3 光致变色系统的示意图(a)和它的能量分布(b)**[6]

的逆反应。然而，该反应的快慢取决于不同的体系。有时候，光致变色产物可能是动力学惰性的，并且该过程只能通过第二束光照引发可逆反应。

光致变色分子可被用来存储信息，从而有了储存器的作用。图 10.4 展示了三种不同类型的分子储存器。信息被自发地擦除的是浅层(或弱)记忆[如图 10.4(a)所示]，而写入的信息在读出过程中被擦除(破坏性读出)就是空记忆[如图 10.4(b)所示]。破坏性读出的分子可避免使用其他读取方式(如红外光)，或由特定的分子设计[11]。更重要的是深(或稳定)的记忆[如图 10.4(c)所示]，其中第二个输入锁定的被写入的信息，允许读取，而无需删除，必要时，这些信息可以被解锁，然后擦除重置系统。

248

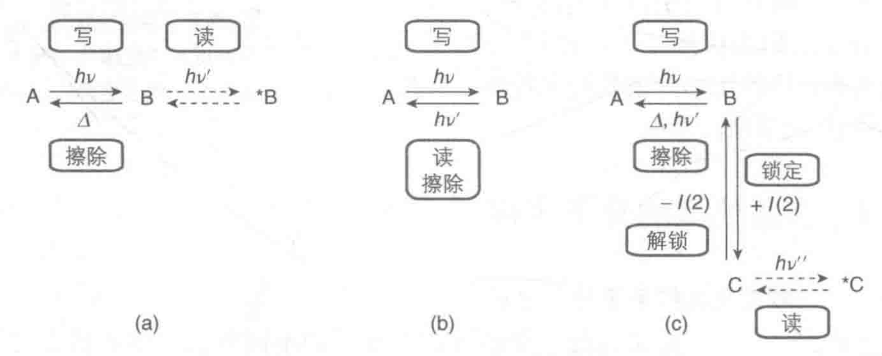



**图 10.4 三种类型的光致变色系统的示意图**

(a) 状态 B 在暗条件下通过热致转换得到状态 A；(b) 通过光激发状态 B 转换得到状态 A；(c) 状态 A 经过光激发后转换成状态 B，并通过第二个刺激 $I(2)$转换成另一光稳定的状态 C，并且状态 C 可以重新转换为状态 B[6]

图 10.5 所示是 4′-羟基-2-苯基苯并吡喃顺-反异构化过程，这两种异构体的转化可以通过各种酸-碱反应的进行锁定和解锁[12,13]。反式异构体 Ct 在 pH 值为 4 的溶液中，可以通过 365 nm 的光写入信息，从而生产顺式异构体 Cc。在 pH 值为 1 的溶液中可以被锁定为 $AH^+$ 的形式，不再感光，并可以通过记录其吸收光谱读取并且不会擦除(深记忆)。当 pH 值为 12 时，体系可以进行解锁，产生亚稳态 $Cc^{2-}$(浅记忆)，$Cc^{2-}$ 亚稳态可在 313 nm 光照下写入，得到稳定 $Ct^{2-}$ 形式(深记忆)。必要时，存储到的 $Ct^{2-}$ 的信息也可以通过 pH 跃变装置解锁，使系统复位。



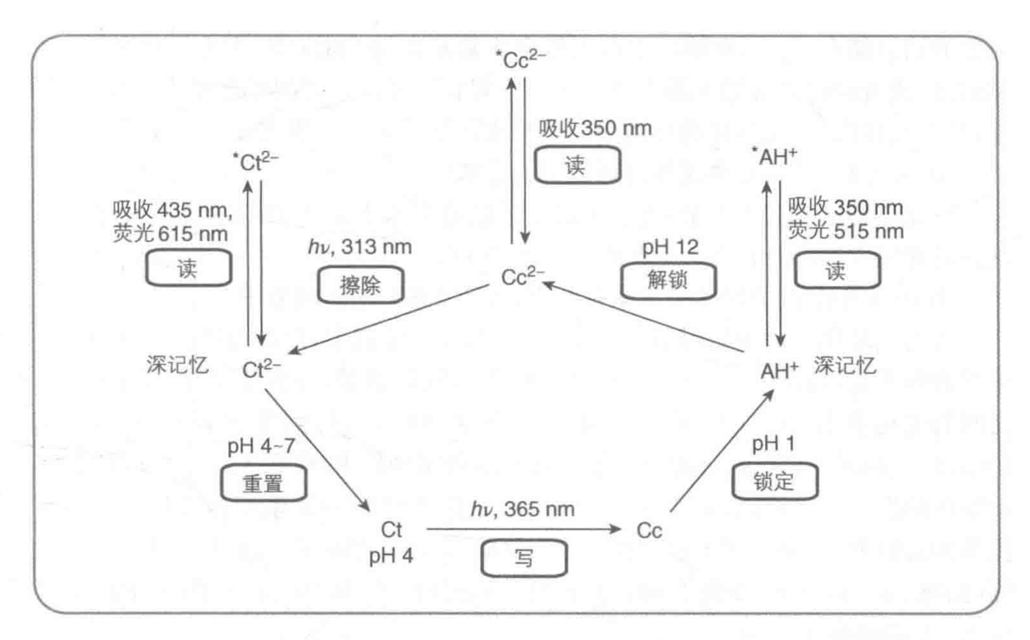



**图 10.5 光及 pH 驱动的 4′-羟基-2-苯基苯并吡喃互变的不同形式**
**(顶端部分显示相关的各种形式存储器的类型[12])**

## 10.3.2 分子逻辑门

现今,计算机由于连接着数量巨大的简单、稳定且快速的逻辑门,因此它能够进行电学的输入输出。分子水平的信息处理可以潜在地用于开发“分子计算机”,这比目前所用的硅基电脑小得多,也强大得多[6,9]。在未来这个领域中,追求两种截然不同的方法。第一种旨在开发纳米电子学,使用分子作为固态电子电路的纳米元件,从而提高信息存储密度。第二种方法是受到生物学中信息处理的启发,基于溶液中的分子组合执行功能,可以选择性地对各种化学、光化学或电化学刺激做出响应。这种软方法的缺点在于分子逻辑门通常比起固态逻辑门更不稳定,需要不同类型的输入和输出,不容易相互连接,而且它们的运行时间通常要长得多。另一方面,分子计算机显示出几个优点:① 它们非常小(纳米或亚纳米级),可实现高

250

密度的信息储存;② 可在单一平台上整合非常复杂的功能;③ 可以通过改变输入和输出,或者通过外部输入操纵底物重新配置;④ 可以在密闭的环境中工作,如细胞,甚至在体内,而在那样的环境中硅基技术用处不大。这里将介绍一些实例。

10.3.2.1 作为简单逻辑门的发光传感器

发光传感器(见 14.3 节)代表了最简单的分子水平的逻辑门,例如:化学输入激发发光是 YES,而化学输入使光猝灭是 NOT。

图 10.6 中的例子展示了一个执行 YES 和 NOT 功能的分子[14]。

大的三环化合物 **1** 如图 10.6 所示,在 $CH_2Cl_2$ 溶剂中,没有表现出典型的萘环单元的强荧光,而在 $\lambda_{max}=438$ nm 处出现宽的发射谱带,导致了萘单元与氨中心之间的电荷转移(CT)作用。在加入 4 当量的酸后,得到完全质子化的组成 **1**·$4H^+$。结果,在 $\lambda_{max}=438$ nm 处的发射谱带完全猝灭,而在 $\lambda_{max}=342$ nm 处显示萘环的强荧光。因此,化学输入($H^+$)和光输出之间的关系变成 YES 和 NOT 操作的真值表,分别决定于是否在 342 nm(输出 1)或 438 nm(输出 2)处分别被检测(如图 10.6 所示)。此化合物是波长可重构逻辑门的其中一个例子,表示出 YES 与 NOT 功能叠加。

251

1

| | YES $H^+$ | NOT $H^+$ |
|---|---|---|
| 输入 ($4H^+$) | 输出1 (发射342 nm) | 输出2 (发射438 nm) |
| 0 | 0 | 1 |
| 1 | 1 | 0 |

**图 10.6 能执行 YES 和 NOT 功能的分子和相应的真值表**[14]

在化学体系中,NOT 逻辑行为很常见,因为化学输入很容易使发光(输出)猝灭。基于这个原则,传感器可以在各种领域中找到相对应的应用(见 14.3 节)。

10.3.2.2 AND 逻辑门

通过在分子上适当地组合写入和读出过程,就能使执行各种逻辑功能并且还能完成复杂操作变为可能[9]。

图 10.7 举例说明了一个开创性的工作[15],它利用了三种组成的蒽衍生物 **2** 的性质来获得 AND 逻辑门。蒽激发态(和它的荧光)由附加的氨基和冠醚基团通过电子转移(光诱导电子转移,PET)猝灭。通过添加质子中和氨基的猝灭行为,并通过添加钠离子中和冠醚的猝灭作用,从而使系统执行 AND 逻辑功能。

这一领域的进展是非常迅速的。例如一个已经报道的系统[16],它的三种受体必须通过结合到相应的分析物来阻断,即 $H^+$、$Na^+$ 和 $Zn^{2+}$,荧光在这些分析物的

| $In_1$ ($H^+$) | $In_2$ ($Na^+$) | Out (Fluo) |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 1 |



**图 10.7 (a) 符号表示;(b) 分子实现;(c) AND 逻辑门的真值表**

浓度高于阈值时才会被“打开”。该系统能够检查每个参数是否超过了预设的阈值,在发出强荧光信号之前可以做一个三输入的 AND 逻辑门。这个概念的医学应用在 14.3.5 节讨论。

10.3.2.3 固有阈值机制的 XOR 逻辑门

已经报道了一种光化学系统,其作为阈值装置并且将两路输入的效果整合到单个输出中,从而模拟神经元的一些基本特性[17]。这样的系统包括含有 Ct 的形式的 4′-甲氧基-2-苯并呋喃离子($AH^+$)[见 10.3.1 节,图 10.8(a)]和 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 配位离子(如钾盐)的水溶液。Ct 在 pH 为 3~7 的环境下是热力学稳定的,受到 365 nm 的光激发发生反式→顺式光异构化反应($\Phi$=0.04)。如果溶液具有足够的酸度(pH<4),异构体 Cc 迅速质子化,转化成 4′-甲氧基-2-苯并呋喃离子 $AH^+$,它在这样的 pH 下是动力学稳定的,并在 434 nm 处出现强烈的最大吸收带,在 530 nm 处出现一个最大发射带。但是,在 pH 较高的溶液中不会发生质子化作用,并且 Cc 的光产物重新转换为 Ct。对于 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 而言,在酸性或中性水溶液中,受到 254 nm 或 365 nm 的光激发,会引起 $CN^-$ 配体从金属配位层中的解离($\Phi$=0.31),随后导致 pH 的增加[如图 10.8(b)所示]。酸溶液(pH=3.6)中含有 $2.5\times10^{-5}$ mol·$L^{-1}$Ct 和 $2.0\times10^{-2}$ mol·$L^{-1}$ $[Co(CN)_6]^{3-}$,当它在 365 nm 光照射下,大部分的入射光会被 Ct 吸收,进行光异构化转换成 Cc。当溶液的 pH 达到足够的酸度,Cc 迅速质子化[如图 10.8(a)所示],随之出现的是 $AH^+$ 在 434 nm处出现最大吸收带和在 530 nm 处出现最大发射带的特征峰。持续照射时,可以观察到吸收带和发射带的强度增加,达到最大值,然后下降到完全消失。换句话说,首先形成 $AH^+$,然后随照射时间的增加而消失。究其原因,在连续光激发下 $AH^+$ 的断-通-断的行为与 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 光反应[如图 10.8(b)所示]对 Ct 光反应[如图 10.8(a)所示]的作用有关。Ct 随着 $AH^+$ 形成而消耗,入射光的增加部分被 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 吸收,其光反应会引起溶液的 pH 增加。这种 pH 的变化不仅可以防止 $AH^+$ 的进一步形成,意味着 Ct 分子通过光激发继续生成 Cc 分子从而被质子化,而且也会导致已经生成 $AH^+$ 的 Cc 的逆反应(也包括 Ct 的逆反应)。显然,只要将输入(光)/输出($AH^+$ 的光谱特性)的关系联系起来,这样的解决方法就像

252
253

OMe OH hν HO O= +H⁺ +OH⁻ O⁺= Ct Cc AH⁺

(a)

$$[Co(CN)_6]^{3-} + H_3O^+ \xrightarrow{h\nu} [Co(CN)_5(H_2O)]^{2-} + HCN$$

(b)

| $In_1$ (闪光 1) | $In_2$ (闪光 2) | Out (434 nm 处的吸收) |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 1 |
| 1 | 0 | 1 |
| 1 | 1 | 0 |

(c)

**图 10.8 内在阈值机制控制下的 XOR 逻辑系统**

(a),(b)为涉及的两个光化学反应;(c)为真值表;条件:水溶液及真空环境

一个阈值装置一样。

将连续光源取而代之,脉冲(闪光)辐射同样可以使用[17]。只需要加入一个闪光,就可以在 434 nm 处观察到吸光度的剧烈变化,其原因是 $AH^+$ 的形成。然而,经过两次闪光,吸光度的变化却几乎消失。换句话说,只有使用输入(In)1(闪光 1)或输入(In)2(闪光 2)才可以得到一个输出(Out)(434 nm 处的吸收),然而没有输入或者两个同时输入都不会得到输出[如图 10.8(c)所示]。这一发现表明,所描述的系统在内在阈值机制的控制下根据一个 XOR 逻辑运行。

10.3.2.4 编码与解码

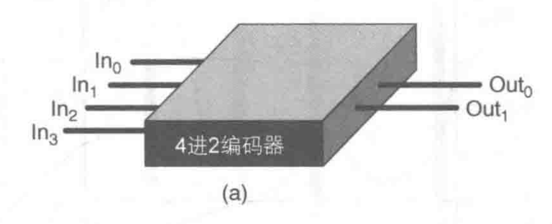
从研究简单的开关以来,化学方法已经可以生产并开发出更加复杂的、能够执行各种经典逻辑功能的分子逻辑系统,包括对表面开关的扩展、半加法器、全加法器键盘锁、多路转换分解器和编码-解码装置。

编码器是根据已知的代码压缩信息的装置,而解码器是把输入的编码转换成可读输出的装置。一些多组分系统[18]可以作为执行 4 进 2 的编码器和 2 进 4 的解码器,使得编码器的四个输入对应于解码器的四个输出。

在分子逻辑的领域中,用新的眼光看待传统分子反应时可能会得到令人惊讶的结果。例如众所周知的金属配合物$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(见 8.4.3 节和 8.5.1 节),当它通过电子和光子一起输入和输出而进行“读取”和“写入”时,会起到 4 进 2 编码器和 2 进 4 解码器的作用。该功能是基于$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的单组分还原和单组分氧化的吸收光谱,以及通过光激发或者电化学发光得到原始配合物的发射光谱(如图

8.4 所示)。氧化的[Ru(bpy)$_3$]$^{3+}$和还原的[Ru(bpy)$_3$]$^{+}$之间的归中反应能剧烈地放出能量,并能生成[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$和激发的$^*$[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$,然后后者会辐射失活(见 9.5 节)。对于编码操作来说,三个电子和一个光子的输入就是 $In_0$ 到 $In_3$,压缩成两个光子的输出就是 $Out_0$ 和 $Out_1$[如图 10.9(a)所示]。

| $In_0$<br>+1.4 V | $In_1$<br>$\lambda_{ex}$=450 nm | $In_2$<br>−1.4 V | $In_3$<br>±1.4 V | $Out_0$<br>530 nm 处的吸收 | $Out_1$<br>620 nm 处的发射 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |




| $In_0$<br>+1.4 V | $In_1$<br>−1.4 V | $Out_0$<br>450 nm<br>处的吸收 | $Out_1$<br>310 nm<br>处的吸收 | $Out_2$<br>530 nm<br>处的吸收 | $Out_3$<br>620 nm<br>处的发射 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |

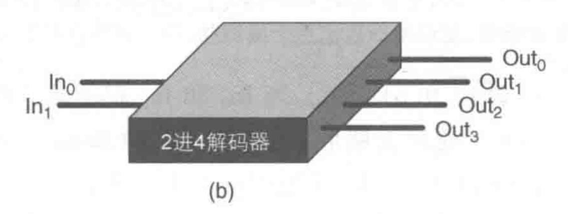



**图 10.9 (a) 4 进 2 编码器真值表;(b) 2 进 4 解码器真值表(底物都是[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$)**[19]

必要时,系统在电压为 0.0 V 时还原(相对于 SCE),进行复位。

图 10.10 表示了所涉及的组分的吸收光谱和发射光谱。$In_0$ 的电压为 1.4 V,将[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$氧化为[Ru(bpy)$_3$]$^{3+}$,显示在波长 530 nm($Out_0$=0)和 620 nm($Out_1$=0)处都没有吸收。$In_1$ 是用 450 nm 的光对[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$激发,吸收光谱没有变化($Out_0$=0),在 620 nm($Out_1$=1)处生成发射光谱。$In_2$ 的电压为 −1.4 V,将[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$还原为[Ru(bpy)$_3$]$^{+}$,它在波长为 530 nm($Out_0$=1)处有

吸收，而在 620 nm($Out_1=0$)处没有发射峰。随后 $In_3$ 以电压+1.4 V 和−1.4 V 方波交替电位氧化和还原$[Ru(bpy)_3]^{2+}$，生成一些电子稳定的状态$[Ru(bpy)_3]^{2+}$、$[Ru(bpy)_3]^{3+}$、$[Ru(bpy)_3]^{+}$和$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$。通过选择适当的实验条件，波长在 530 nm 处的吸收($Out_0=1$)和在 620 nm 处的发射都高于已经设定的阈值。

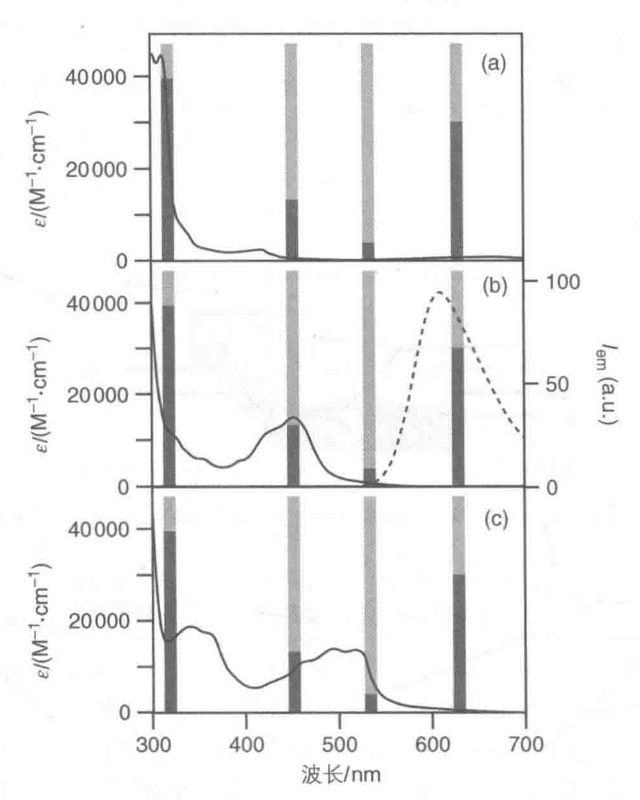



**图 10.10 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$(b)，被氧化成$[Ru(bpy)_3]^{3+}$(a)，被还原成$[Ru(bpy)_3]^{+}$(c)的吸收发射光谱(阴影矩形表示用于编码/解码操作所选择的阈值)**

对于解码操作[如图 10.9(b)所示]，当 $In_0$ 和 $In_1$ 都不输入时，该系统表现出$[Ru(bpy)_3]^{2+}$在 450 nm 处最大吸收峰(如图 10.10 所示)。单独应用 $In_0$(在+1.4 V 氧化)使$[Ru(bpy)_3]^{2+}$转换为$[Ru(bpy)_3]^{3+}$，其在 310 nm 处的吸收比阈值高，在 450 nm 和 530 nm 处没有吸收，并且在 620 nm 处没有发射。使用 $In_1$ 时(在−1.4 V 还原)，$[Ru(bpy)_3]^{2+}$转换为$[Ru(bpy)_3]^{+}$，它在 530 nm 处的吸收比阈值高，但在 310 nm 和 450 nm 处的比阈值低，在 620 nm 处无发射。通过使用双恒电位仪，随着$[Ru(bpy)_3]^{2+}$在+1.4 V 被氧化和在−1.4 V 被还原，生成一系列电稳态$[Ru(bpy)_3]^{2+}$、$[Ru(bpy)_3]^{3+}$、$[Ru(bpy)_3]^{+}$和$^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$。通过选择适当的实验条件，特别是当这三个组成具有近似的浓度时，在 450 nm、310 nm 和 530 nm 处得到低于阈值的吸光度，并由于连续产生激发态，得到在 620 nm 处的发射峰。该系统的优点是底物的简单性、稳定性以及不需要化学输入。

255

## 10.4 基于能量转换的分子器件

### 10.4.1 导线

分子水平上的一个重要功能是远距离电子能量转移,可以通过刚性桥连接给体和受体元件来实现。大多数的研究系统都以低聚吡啶金属配合物为供体和受体单元。通常,供体和受体的激发态都是发光的,从而可以利用连续和脉冲激发技术进行猝灭和/或敏化实验来监测能量转移的发生。

256

对于$[Ru(bpy)_3]^{2+}$—$(ph)_n$—$[Os(bpy)_3]^{2+}$的化合物[20],聚苯硫醚桥的最低能级 T1 随着亚苯基单元的数目 $n$ 增加而略微减小,但无论如何都高于$[Ru(bpy)_3]^{2+}$的$^3$MLCT(金属-配体电荷转移)和$[Os(bpy)_3]^{2+}$的$^3$MLCT 能级(如图 10.11 所示)。对于$[Ir(ppyF_2)_2(bpy)]^+$—$(ph)_n$—$[Ru(bpy)_3]^{2+}$$[ppyF_2=$

| $n$ | $k_{en.tr.}/(10^{10}\ s^{-1})$ |
|---|---|
| 2 | 25 |
| 3 | 5.9 |
| 4 | 0.41 |
| 5 | 0.05 |

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ — $(ph)_n$ — $[Os(bpy)_3]^{2+}$　　$n = 2, 3, 4, 5$

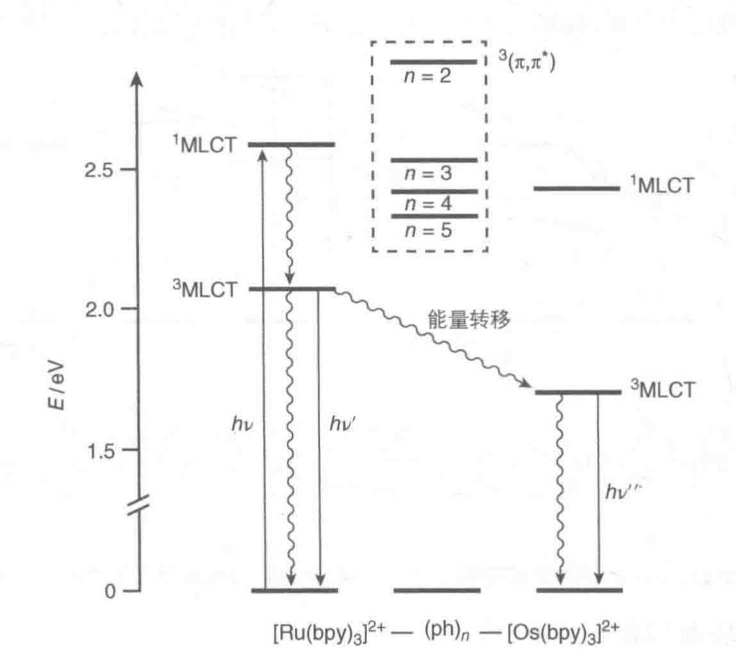



**图 10.11　能量转移的能级图和不同长度桥的速率常数**[20]

(4′,6′-二氟)苯基-吡啶][21],至少在 $n=2\sim5$ 时,T1 能级位于供体和受体能级之间。因此,对于$[Ru(bpy)_3]^{2+}$—$(ph)_n$—$[Os(bpy)_3]^{2+}$,能量转移速率随着桥的长度增加而减小(超交换机制,见 6.6 节),而对于$[Ir(ppyF_2)_2(bpy)]^+$—$(ph)_n$—$[Ru(bpy)_3]^{2+}$,能量转移速率基本上与桥的长度无关(跳跃机制,见 6.6 节)。在一些情况下,桥具有更复杂的作用[22,23]。

257

在有机分子和卟啉中(例如参考文献[24]),单重态激发能量传递一般经过 Förster 机制发生,源于给体(D)和受体(A)之间的直接电子耦合。

### 10.4.2 开关

打开/关闭分子水平线路上的电子能量传递,可以通过给予适当设计的元件一定外部刺激来实现。对于合理设计的化合物,外部刺激可以十分轻微。开关必须是可逆的,因此根据其定义可知要利用可逆光化学反应。光致变色分子(见 10.3.1 节和 14.2 节)在这方面尤其适用。

如图 10.12 所示的 D-P-A 化合物,D 到 A 的光诱导能量转移可由 P 组分的光激发来控制[25]。在这样的系统中,P 是光致变色的俘精酸酐分子,可以在封闭的 $P_c$ 和开放的 $P_o$ 构型之间通过光进行可逆的变换。给体 D 是可以在 258 nm 激发的蒽单元,受体 A 是香豆素分子。当 P 处在关闭状态 $P_c$ 时,其最低能级比 A 的能级低,所以 D 的能量不会传输到 A(如图 10.12 左图所示);同时,当蒽单元被激发时,香豆素不能发生敏化发光。然而,当 P 组分被 520 nm 的光照射发生异构化形成异构体 $P_o$ 时,能级发生变化(如图 10.12 右图所示),258 nm 处光激发蒽单元时在 500 nm 处出现香豆素组分的敏化发光。由于此过程需要三种不同波长的光和四种不同的发色团单元,这样的体系不容易控制,而且并不是真正的 ON/OFF。

258

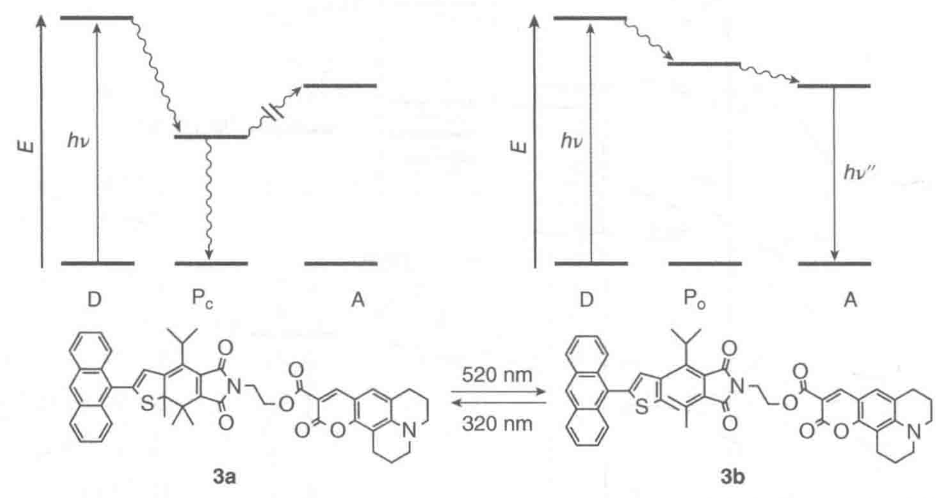



图 10.12 通过俘精酸酐桥的光致异构化作用,从蒽单元到香豆素单元的能量转移开关[25]

### 10.4.3 插头/插座系统

对于多组分元件,其各个单元由非共价键连接,可以通过调节组分间的相互作

用实现解组装和重新组装。铵离子和冠醚之间的氢键作用特别方便，因为可以通过酸碱输入的方式可逆地打开和关闭该体系。

这个概念已用来设计如图 10.13 所示的系统，这让人联想到插头/插座宏观电气设备[26]。这两个组件可通过酸碱输入的方式可逆地连接/断开，当冠醚和蒽基团相连，电子能量由冠醚的联萘单元向二烷基铵离子的蒽基转移。有趣的是，当插头与插座尺寸不相容时，不发生插入过程，如苄基取代的胺 **6**。

图 10.13 通过酸/碱控制化合物 4 和 5 的插入/拔出；化合物 6 不能插入，因其苄基部分太大而不能进入冠醚 4 的空腔[26]

## 10.4.4 捕光天线

259

在设计合理的树枝状聚合物中，电子能量可以转移到阵列的特定位置。这种化合物起到捕光天线的作用。最近人们研究了几种捕光树枝状大分子[27]，下面举一个例子。

如图 10.14 所示的树枝状大分子，以六氨配合物为核心，被 8 个丹磺酰基、24 个二甲氧基苯基和 32 个萘单元所包围[28]，在二氯甲烷溶液中表现出各片断单元的特征吸收带和丹磺酰基的强荧光。从外围的甲氧基苯和萘单元转移到丹磺酰基的荧光能量效率大于 90。当该大分子包裹荧光染料曙红分子时（如图 10.14 所示），丹磺酰基荧光猝灭，曙红客体荧光增强。定量测量结果表明，曙红分子收集大分子所有 64 个发色团单元的电子能量，效率大于 80%（丹磺酰基和曙红的发射部分重叠，无法得到更高的精确度）。分子内（即在树枝状大分子内部）和分子间（即树枝状大分子主体→曙红客体）的 Förster 机制的能量转移过程效率都很高，因为相关给体/受体单元的发射和吸收光谱有较多重叠。这种主客体捕光系统的优点是可以通过使用相同的树枝状大分子和不同类型的客体调整敏化发射光的波长。

260

研究人员已研究了将具有发色团和酰胺或胺单元的树枝状大分子包结镧系元

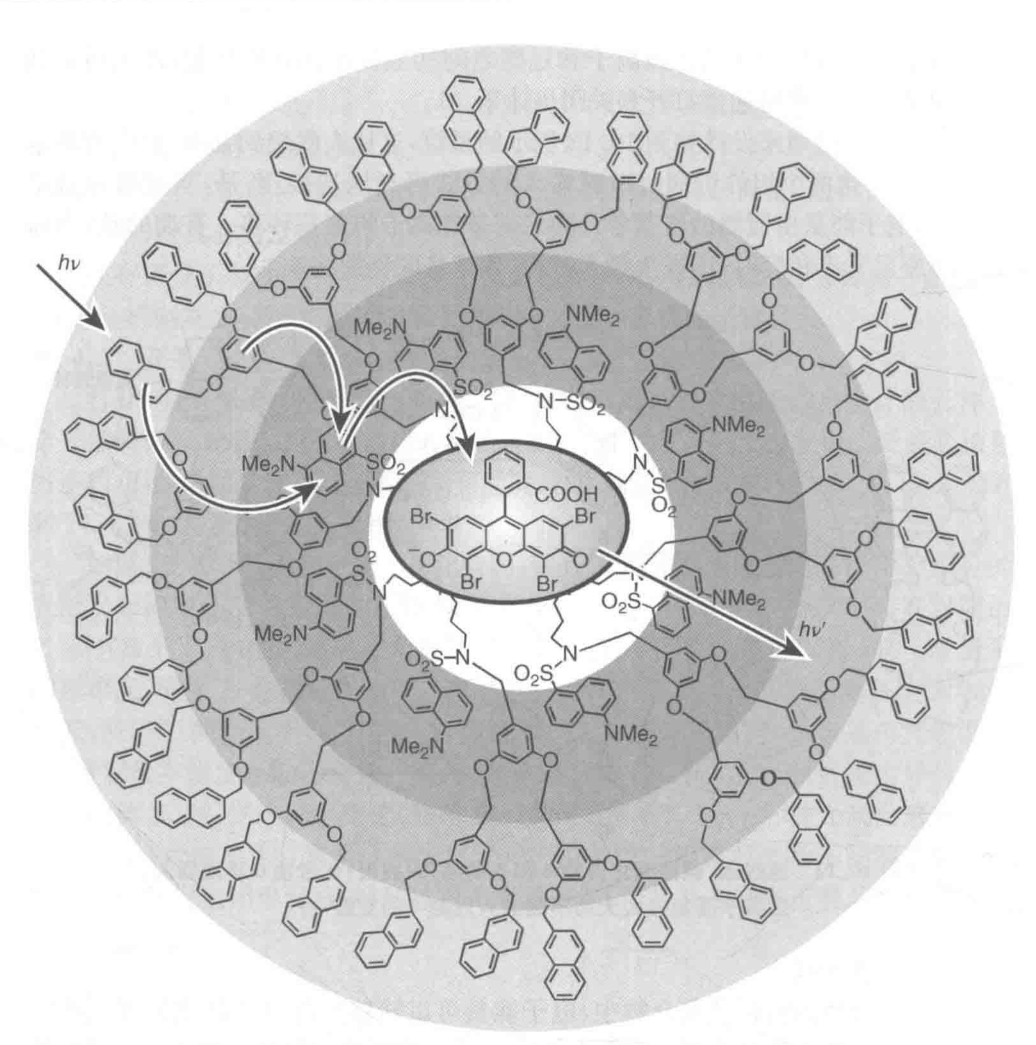



图 10.14 具有三种不同发色团的捕光树枝状大分子的能量转移过程示意图(所有的激发能量可聚集到曙红染料上)[28]

素离子[29,30]。加入 $Nd^{3+}$ 离子,1 064 nm 处的近红外发射光被敏化。

## 10.5 基于电子转移的分子器件

### 10.5.1 导线

线型多组分物质的 PET 过程已被广泛研究。研究的最小模型是二元体系,由一个电子给体(或受体)的发色团、一个电子受体(或给体)组成,并且要遵守控制其间距和电子相互作用(因此也包括电子转移速率和比例)的规则。

图 10.15 为二元体系的能级示意图。该体系或多或少会受到快速电荷重组的限制(过程④)。如果连接给体和受体的桥以某种方式直接参与该过程,可能会加

大动力学复杂性[31,32]。

以化合物 $7^{5+}$～$9^{5+}$（如图 10.16 所示）为例系统地研究二元体系[33]。当 Ru(Ⅱ)发色团被选择性激发时，从最初占据$^1$MLCT 的激发态系间穿梭到$^3$MLCT，比基态能量高约 2.1 eV，可以在−0.9 V（相对于 SCE，饱和甘汞电极）电压下被氧化，真空环境下寿命约为 1 μs。激发态把电子传递给 Rh(Ⅲ)后失活，继续进行反电子转移过程。

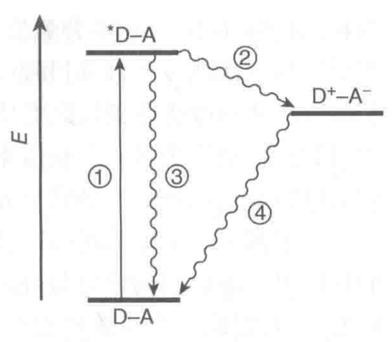
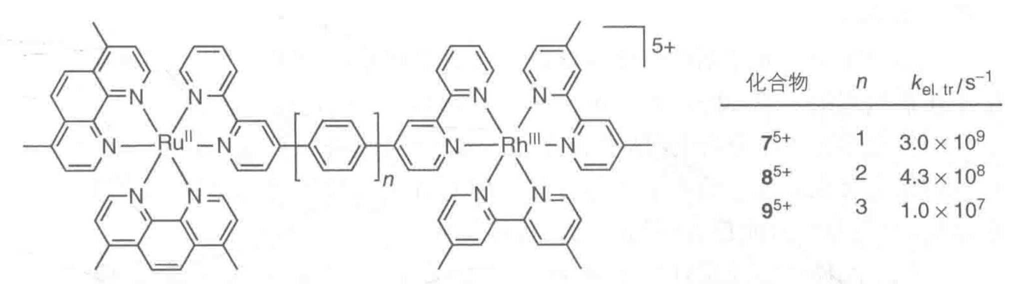



图 10.15　二元体系能级示意图




| 化合物 | $n$ | $k_{el.tr}/s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $7^{5+}$ | 1 | $3.0\times10^9$ |
| $8^{5+}$ | 2 | $4.3\times10^8$ |
| $9^{5+}$ | 3 | $1.0\times10^7$ |

图 10.16　双核金属配合物 $7^{5+}$～$9^{5+}$ 的光诱导电子转移过程[33]

PET 速率常数随着金属-金属距离的增加呈指数下降，与预期的超交换机制（见 6.6 节）相符，$\beta=5.0\ nm^{-1}$，远低于刚性不饱和桥的 $\beta$ 值（8～12 $nm^{-1}$）。

261

对于与 $9^{5+}$ 相同、中心苯基环上无两个可溶性己基的化合物，PET 过程降为 1/10，这可能是因为该取代基增加亚苯基单元之间的扭转角，从而减少电子耦合。

图 10.17 为三组分（三元）体系的 PET 过程，示意图的下半部分为原理。在这

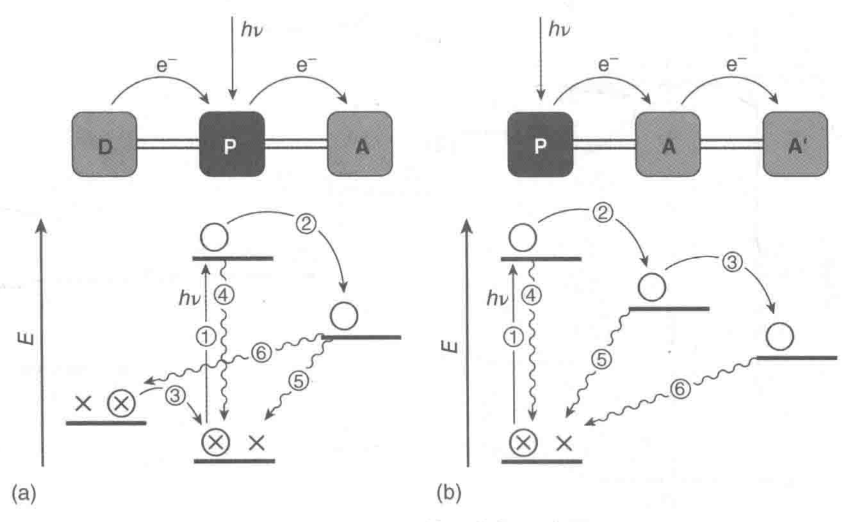



图 10.17　三元体系能级示意图

两种结构顺序中，发色组分激发(步骤①)之后是首次 PET 到初级受体(步骤②)，然后经历二次热电子转移过程(步骤③)：从给体组分到氧化的发色组分的电子转移(a)，或从初级受体到次级受体(b)的电子转移。初级过程与激发态的失活(步骤④)相竞争，而次级过程与初级电荷重组(步骤⑤)相竞争。最后，远程分子组分之间的电荷重组(步骤⑥)导致三元体系回到其初始状态。

262

对于图 10.17 中情况(a)，过程顺序(①-②-③)并不唯一。实际上，①-③-②的顺序也会形成相同的电荷分离状态。通常，这两种途径中的第一和第二步有不同驱动力，因此一个步骤可能在动力学上有利于另一步骤。有时两种途径中一种在热力学上是允许的，而另一种则不允许，而在与图 10.17 类似的简单电子能量图上看不出来。

线型应用的三元体系的性能与电荷分离状态的形成速率和量子产率有关(取决于正逆过程的竞争，$\Phi=[k_2/(k_2+k_4)][k_3/(k_3+k_5)]$)。

引入更多分子组分(四元体系和五元体系)会导致进一步电子转移，对于合理设计的体系会在更远距离产生电荷分离。随着分子组分数量的增加，机械复杂度也增加，电荷分离可能包含中间的能量转移步骤。

一些三元体系已经设计出来并加以研究(见 11.3.2 节)。三元体系 **10**(如图 10.18 所示)是由卟啉 P 组成的，P 结构由 $C_{60}$ 电子受体和类胡萝卜素(C)电子给体

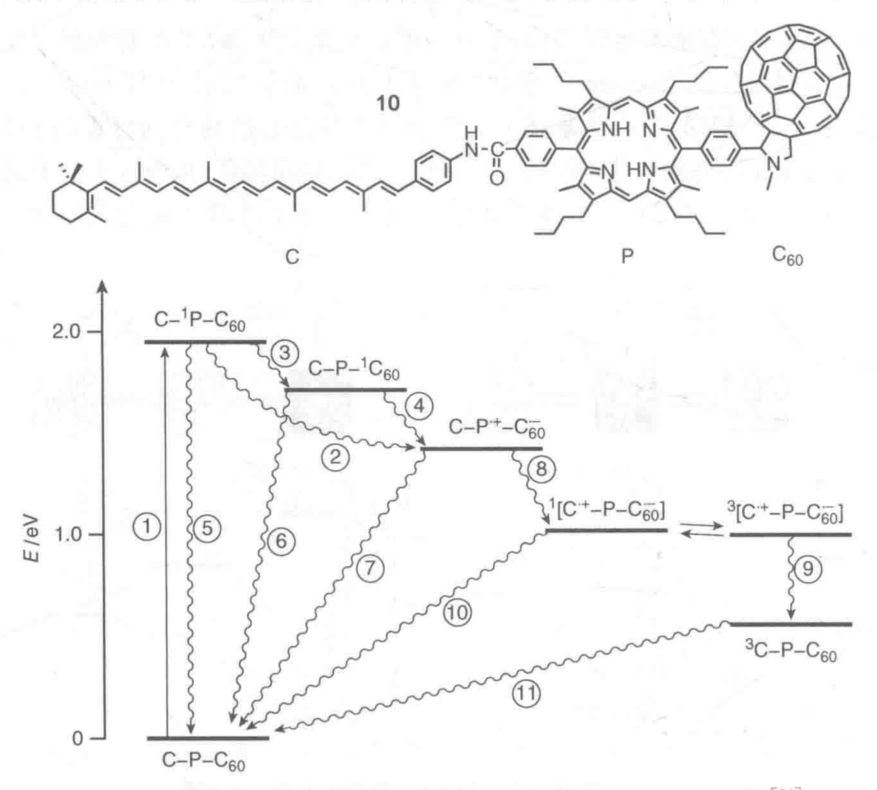



**图 10.18 三元体系 10 的结构、光诱导能量和电子转移过程能级图**[34]

构成。对于2-甲基四氢呋喃，三元体系卟啉单元的激发导致图10.18所示的能级图[34]。$C-{}^1P-C_{60}$ 激发态几乎完全通过电子转移(步骤②)而失活，形成 $C-P^{\cdot+}-C_{60}^{\cdot-}$，速率 $k_2=3.3\times10^{11}\ s^{-1}$，有统一的量子产率。同时形成一小部分 $C-P^{\cdot+}-{}^1C_{60}^{\cdot-}$ 激发态(步骤③)，但同样通过电子转移失活形成 $C-P^{\cdot+}-C_{60}^{\cdot-}$(步骤④)。二元体系 $P-C_{60}$ 模型化合物的实验说明 $C-P^{\cdot+}-C_{60}^{\cdot-}$ 可以通过电荷重组重新回到基态，其速率 $k_7=2.1\times10^9\ s^{-1}$。然而，从类胡萝卜素到卟啉的电荷转移更快($k_8=1.5\times10^{10}\ s^{-1}$)，因此，$C^{\cdot+}-P-C_{60}^{\cdot-}$ 的总体量子产率为0.88。电荷重组导致失活后形成类胡萝卜素三重态，但该过程是很慢的($k_9=2.9\times10^6\ s^{-1}$)。总的来说，三元体系**10**中两步电子转移顺序提高了电荷分离的寿命，相对于二元体系 $P-C_{60}$ 提高了将近 $10^3$ 倍。 263

### 10.5.2 开关

机智地选择分子组分以及将它们以合适的序列组装在一起，可能设计出有趣的可用于PET过程的分子水平光敏开关。一个典型的例子是基于1,2-双-(3-噻吩基)-乙烯桥(如图10.19所示)的可逆光异构化反应设计的开关，它通过光刺激切换电子相互作用[35]。该光致变色系统具有完全可逆、抗疲劳的优良特点，被用作控制各种分子水平功能的基础，包括分子导线中的电子流、电化学性能、吸收和发射光谱、磁相互作用、主客体相互作用、光波导开关以及液晶相。

264

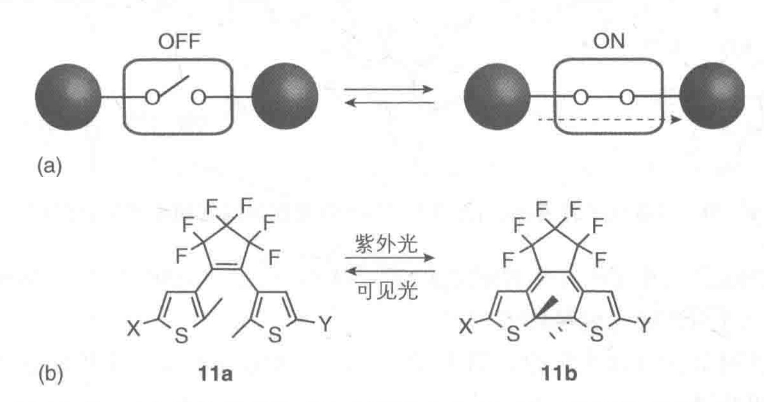



**图10.19 (a) 开关示意图；(b) 光切换1,2-双-(3-噻吩基)-乙烯衍生物**

具有PET光学控制的开关单元要求分子在光诱导下产生π体系共轭的断裂或恢复，这与二氢芘-环丙二烯的可逆光异构化相似[36,37]。 265

三元体系**12**(如图10.20所示)作为两极开关，卟啉和富勒烯单元与二氢吲哚类的光敏色素进行组装。该光敏色素可以在螺环化合物(SP)和甜菜碱(BT)之间进行光致转换[38]。在 $SP-P-C_{60}$ 型化合物**12a**中，卟啉单元激发后，电子转移到富勒烯("右手"方向，如图10.20所示)，得到 $SP-P^{+}-C_{60}^{-}$ 电荷分离态，量子产率为0.82，衰变寿命为4.76 ns。用366 nm紫外光照射**12a**，SP单元发生光致异构化转化成BT单元，形成 $BT-P-C_{60}$(**12b**)。随后，电子由卟啉单元转移到BT("左

手”方向，如图 10.20 所示），得到 $BT^- - P^+ - C_{60}$，量子产率为 0.99。用可见光（>590 nm）照射 **12b** 可以使系统重新转化到 **12a**。

图 10.20 两极电子转换开关，三元体系 12 中光致异构化和电子转移过程[38]

第 16.10 节讨论了一个近期研究的四元体系，它是由卟啉-富勒烯电荷分离单元连接两个不同光致变色基团组成的。

可以将两个连续脉冲激光应用于设计合理的多组分系统来实现快速和超快速电子转移切换过程[39]。

三元体系 **13**（如图 10.21 所示）由锌卟啉（D），苝-3,4-二甲酰亚胺（B）和萘-1,8∶4,5-二酰亚胺（A）组成[40]。在 D-B-A 的四氢呋喃溶液中，用 400 nm 的激光脉冲（130 fs）选择性激发 D，引发 PET（$\tau$=60 ps）过程，生成 $D^+ - B^- - A^-$ 离子对，再经过电荷转移生成寿命较长（700 ns）的 $D^+ - B - A^-$。随后，用 520 nm（150 fs）的激光脉冲选择性激发 $D^+ - B - A^-$ 中的 B，500 ps 后，约 20% 的 $D^+ - B - A^-$ 发生电荷重组，$\tau$=100 ps，比一般的电荷重组速率要快 7 000 倍。因此，D-B-A 可以被看作分子开关，其中 $D^+ - B - A^-$ 可通过使用 400 nm 和 500 nm 的激光脉冲打开和关闭。

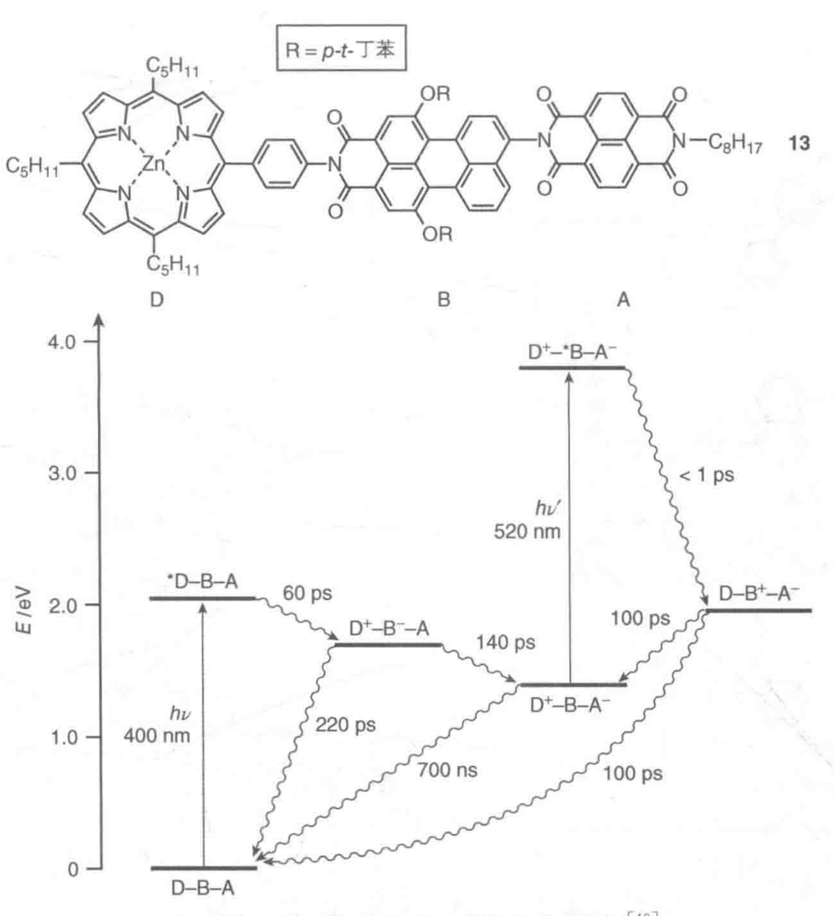



**图 10.21　三元体系 13 的电子转移速率控制**[40]

## 10.5.3　延长电缆

插头/插座的概念已经在 10.4.3 节中介绍了，同样它也被用于设计模仿宏观电力延长线路功能的分子系统。延长电缆比插头/插座装置更加复杂，因为它是用两个可逆且独立的连接点将三个元件完全连接起来的系统，必须在远程给体和受体之间发生电流或能量流。

这种类型的系统已有报道(如图 10.22 所示)[41]。$\mathbf{18}^{2+}$ 由两部分组成：光刺激下为电子供体的$[Ru(bpy)_3]^{2+}$单元和作为氢键插座的二苯并[24]冠-8 大环。延长电缆 19-$H^+$ 由二烷基铵离子、联苯间隔剂和苯并萘酚[36]冠-10 单元构成，可以通过氢键作用将自身当作插头插入到二苯并[24]冠-8 的插座中，充分发挥了富含 π 电子插座的作用。最后，1,1′-二辛基-4,4′-二吡啶鎓阳离子 $\mathbf{20}^{2+}$ 起到电子排放塞的作用。在 $CH_2Cl_2$ 溶液中，通过酸碱和氧化还原刺激可以分别可逆控制两个插头-插座节点的连接-断开。在完全组装的三元体 $\mathbf{18}^{2+}\supset\mathbf{19-H}^+\supset\mathbf{20}^{2+}$ 中，$\mathbf{18}^{2+}$ 的 Ru 基团单元被光激发，电子转移到 $\mathbf{20}^{2+}$，而 19-$H^+$ 起到延长电缆的作用。有趣的是，PET 过程可由日光供电，因为 $\mathbf{18}^{2+}$ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 型组分在可见光区域有强而宽的吸收带。

266

267

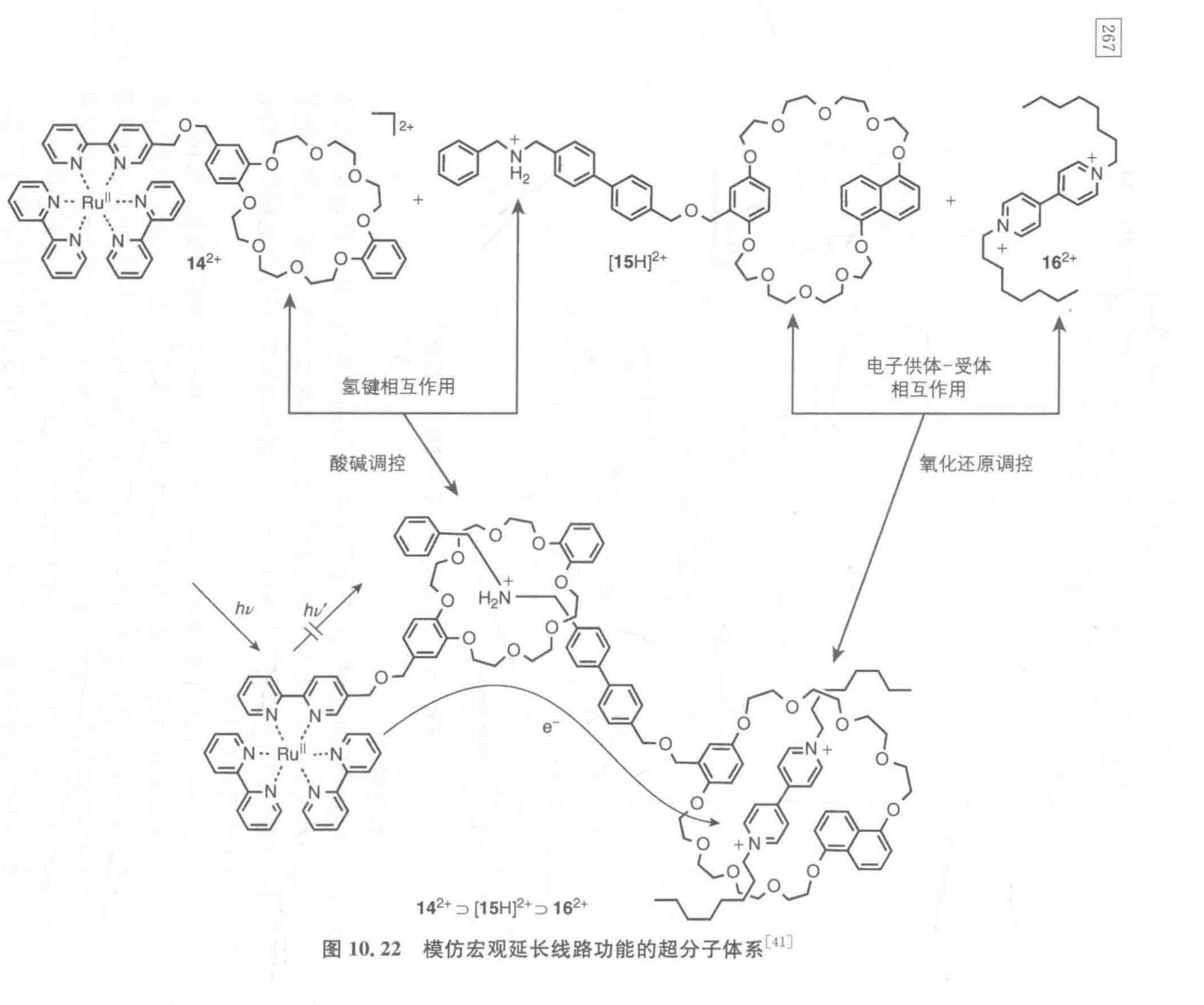



图 10.22 模仿宏观延长线路功能的超分子体系[41]

# 10.6 光驱动型分子机器

268

## 10.6.1 概述

无论是为了基础研究还是为了纳米科学和纳米技术自下向上的发展，拓展分子水平机器的概念都是极其重要的[6]。许多构建分子机器的灵感来自分子生物学的显著进展，开始揭露构成生命物质基础的天然纳米机器的秘密[1,2]。当然，生物世界的超分子结构本身就是纳米技术可行性和实用性的首例，为构建人造分子机器提供了理论基础。然而，构建与自然界现有系统相似的、自下而上的系统十分复杂，令人望而却步。因此，化学家们试图：构建更简单的系统，不模拟生物结构的复杂性；以实验为依据熟悉构建原则和过程；研究人造分子机器与宏观世界所带来的挑战，特别是在能源供应和信息交流方面。近几年，强大的合成方法学的发展和设备驱动的巧妙构思，使我们在这一领域有了显著成就[42-48]。我们简要介绍光对人造分子机器运行的作用，并通过几个重要离子来展示这些系统在研发过程中所能达到的复杂程度。

## 10.6.2 光的作用

所有存活的生命体都以日光为主要能量来源。光合作用将太阳能转化为高能化学物质参与后续过程，为所有生物功能（包括涉及机械运动的生物功能）提供动力[49]。例如，运动蛋白如肌球蛋白由 ATP 水解供能[50]。事实上，在生物系统中将光能直接转化为运动的情况是很罕见的。其中一个例子是细菌视紫红质，光致异构化引起构象变化，最终使质子穿过膜发生转移[51]。

用化学“燃料”来满足生物体的日常能源需求十分便捷，因为：放能反应是直接给化学体系供能的方式；燃料能满足方便储存、运输和提供能量的要求。然而，使用化学能的装置需要在其工作循环中的任何步骤添加新鲜反应物，并伴随废物的产生。这些“排气”物质的积累会危及设备的操作，除非把它们从系统中除去，就像我们的身体和宏观内燃机中发生的那样。很明显，除去废物会在设计和构建基于化学燃料的人造分子机器中有明显局限性。

269

另一方面，众所周知，光能的输入可能导致可消除的、可逆的“清洁”反应的发生。在过去的二十年里，多组分光化学取得了突出进展，促进了无废物生成的光化学驱动分子机器的设计构建和发展。

在人造纳米机器中，与化学（或电化学）刺激相比，光供能具有很多优点。首先，光子提供到化学系统中能量的数量可以通过激发光的波长和强度（目标物质的吸收光谱）来仔细控制。这种能量不需要把物质物理连接（“线路”）到能源上来传递，唯一的要求是激发波长下底物的透明度。还可以利用诸如极化的光的其他性能。激光为在极小空间、极短的时间内工作提供了可能，近场技术允许以纳米级分辨率激发。相反，大面积和大体积照射能平行（或甚至同步）处理大量单个纳米机器。

## 10.6.3 基于光致顺反异构的旋转马达

关于N═N或 C═C 双键的顺反光致异构反应是众所周知的（见 7.2.2 节和

7.5.1.2 节)。一般情况下,它们是非常干净的可逆反应,偶氮苯的顺反异构化就是一个典型例子[52]。光异构化能引发明显的结构变化,这些变化在设计合理的分子和超分子体系中又会引起大幅运动,因此光异构化是分子机器光驱动的理想过程。首次文献报道的光驱动分子机器就是基于偶氮苯的光致异构化构建的[53],过去 15 年里已有大量文献报道了涉及 C═C 和 N═N 光致异构的简单或复杂的机器。

旋转马达是分子机器的典型例子,该系统在光能输入下进行单向重复的旋转。270 分子旋转马达的构建带来了一些挑战,特别是难以满足单向旋转的要求。人们在精心设计的超拥挤手性烯烃中引入 C═C 异构化反应,构建了光驱动的人工旋转马达。

这个研究路线在开始的 15 年间已获得显著的发展[54-57]。图 10.23 是该系列以对称双亚菲基为基础的第一个旋转马达[58],可以用它来讨论光的概念和作用。利用两个能量上升型光驱动异构化过程和两个能量下降型热螺旋反转过程的顺序来单向移动分子转子。整个过程可用圆二色光谱的变化来监测。实际上,该化合物在足够

271

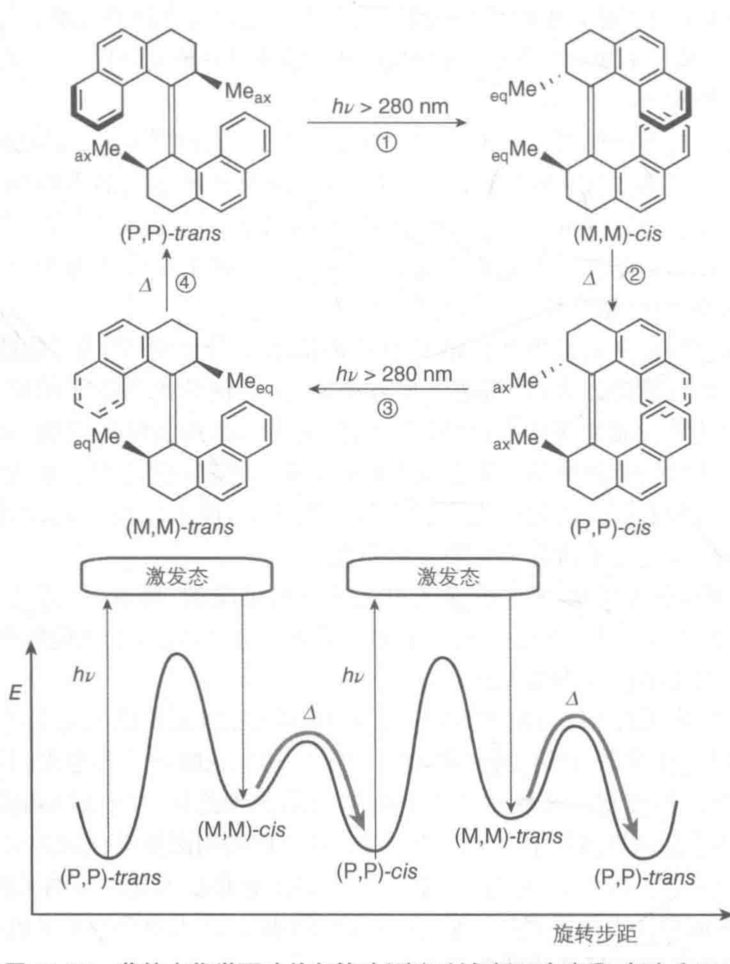



**图 10.23 菲的光化学驱动单向转动(该机制包括四个步骤,每个光驱动步骤的能量上坡后为热力能量下坡过程[58])**

高的温度(60℃)下连续照射(≥280 nm)后能顺时针旋转 360°。旋转的方向取决于靠近立体中心的甲基取代基的能量,采用轴向取向,对空间和能量的要求较低。

由于该系统的光异构化过程(见图 10.23 的步骤①和③)非常快(时间尺度为皮秒),限速步骤是两个热螺旋反转反应中最慢的(步骤②或④)。

该系列的分子马达已被负载在金纳米颗粒、玻璃载片、螺旋聚合物、液晶膜上,说明分子运动可用来控制分子和材料的性能[54-57]。这些旋转马达在合适的光敏剂的存在下也可由可见光来驱动。

通过连续的光和化学输入,索烃也可以单向旋转[59]。

**10.6.4 线型运动:分子梭及相关体系**

分子梭是环状组分可以沿着哑铃型组分的部分轴移动的轮烷[60]。这类体系与人造化学体系共同构成了分子机器的概念[43-47,61,62]。

可控分子梭的最小设计点为引入轴上两个不同识别位点(站)。环状组分最初包围在最有效结合的位点上,发生化学反应后被适当地激活,环与位点之间的相对亲和力发生改变,从而使环向另一位点移动。PET 过程已经广泛用于改变环与位点间的相互作用。此外,可通过氢键[63]或轴组分的适当几何异构化来控制[64]。

举一个适当的例子来说明光驱动分子梭的概念,如图 10.24 所示的化合物[65],大环 R 为电子给体,哑铃型组分由阻挡基团$[Ru(bpy)_3]^{2+}$($P^{2+}$)、刚性桥连基团(S)$p$-三联苯环、4,4′-双吡啶鎓单元($EA_1^{2+}$)、电子接收位点 3,3′-二甲基-4,4′-双吡啶鎓单元($EA_2^{2+}$)和阻挡基团四芳基乙烷(T)组成。

最稳定平移异构体的 R 组分环绕 $EA_1^{2+}$,这与该位点相比于另一位点是更好的电子受体这一事实相符。对轮烷的电化学、光物理和光化学(在连续脉冲激发下)性质、其哑铃状组分以及一些模型化合物也进行了研究。设计了三种策略使 R 大环在 $EA_1^{2+}$ 和 $EA_2^{2+}$ 位点之间进行光诱导类算盘运动[65]:① 分子内机制,基于仅涉及轮烷组分的过程;② 牺牲性机制,需要外部反应物发生分解;③ 中继机制,需要外部物质发生可逆的氧化还原过程。 272

分子内机制(如图 10.24 所示)以如下四个过程为基础[66]。

(1) 稳定平移异构体的去稳定化。光敏单元 $P^{2+}$ 光激发后,一个电子从激发态转移到 R 环环绕的 $EA_1^{2+}$ 位点(步骤①),随后该位点"去激活"。这种 PET 过程必须与 $P^{2+}$ 激发态的固有衰减相竞争。 273

(2) 环位移。环从还原位点 $EA_1^{1+}$ 移动到 $EA_1^{2+}$ 位点(步骤②),该步骤必须与从 $EA_1^{1+}$(仍被 R 包围)到氧化的光敏单元 $P^{3+}$ 的反电子转移过程相竞争。这是分子内机制中最困难的要求。

(3) 电子复位。从"自由"还原位点 $EA_1^{+}$ 到 $P^{3+}$ 的反电子转移过程(步骤③)使其恢复对 $EA_1^{2+}$ 位点的电子受体能力。

(4) 核复位。由于发生电子复位,环从 $EA_2^{2+}$ 移动回到 $EA_1^{2+}$(步骤④)。

原则上,每个被吸收的光子可以在不产生任何废物的情况下引起正向和反向

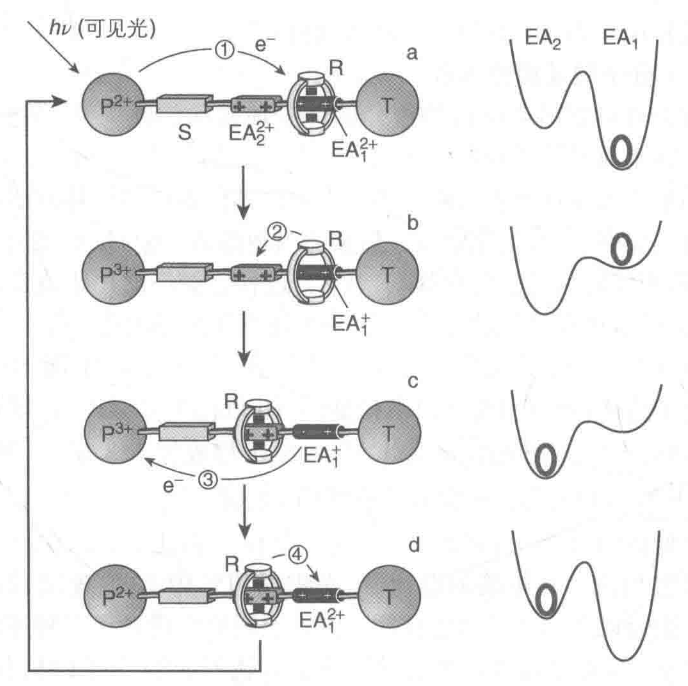



**图 10.24 基于分子内电子转移过程的光化学驱动分子梭**
**(右边的曲线表示理想的能量分布情况)**[65]

的环移动(即整个周期)。但是实际效率非常低,因为84%的激发* $P^{2+}$ 在与电子转移(步骤①)竞争中失活,88%的被还原的 $EA_1^+$ 在发生环位移(步骤②)之前会发生反电子转移(步骤③)。所研究的体系是人造线型纳米马达的一个独特例子,环形穿梭(2%)较低的量子效率得到补偿,该体系有如下特性。

(1) 由可见光(或者说太阳光)供能。

(2) 表现出类似运动蛋白的自动行为。

(3) 不产生废弃物。

(4) 其过程只能分子内进行,原则上允许在单个分子水平进行。

(5) 它可以以约 1 kHz 的频率驱动。

(6) 它在温和环境下工作(即环境温度下的液体溶液)。

(7) 至少在 $10^3$ 个周期内是稳定的。

当通过牺牲机制[66]或中继机制[65]工作时,系统效率更高。

尽管在溶液中研究分子机器至关重要,但在找到该系统的应用之前,它们必须通过某种方式排列之后与宏观世界联系在一起也似乎是合理的,使二者运行一致并在空间中得到解决[67]。宏观应用包括沉积在表面上、结合到聚合物中、界面上组装或固定在膜或多孔材料中[42,61]。人造分子机器的分子水平运动转变成宏观机械运动存在的问题显而易见。因此,与使用太阳光生成燃料(人工光合作用)或直接产生电能(光伏器件)给宏观机器供能相比,通过光供能的分子机器将太阳能转换为宏观机械能并没有那么有吸引力。

目前,已有文献报道了一些完全不同的、更复杂的且相当有趣的光驱动分子运动类型,例如沿着分子轨道运输运动的分子[68]。

275

### 10.6.5 光控阀门、盒子及相关系统

光诱导的分子运动可运用到与信息相关的过程中,如传感和药物传递。偶氮苯发生光致异构时发生大的结构重排,其光致异构作用在这方面有广泛的应用[69,70]。

例如,人们已构建了基于偶氮苯的光控纳米阀门。在这些体系中(如图 10.25 所示),偶氮苯"杆"以共价键连在多孔二氧化硅纳米颗粒的表面上[71]。反式偶氮苯杆被 β-环糊精包结阻碍了纳米颗粒表面,从而使先前添加的分子(罗丹明 B)仍然被包埋在孔内。近紫外光照射将偶氮苯单元转换成顺式,环糊精环从杆上分离并释放染料,阀门被卸下。

276

尝试利用偶氮苯异构化作用构造光控盒的基础是基于在外围附有偶氮苯单元的第四代树枝状大分子(如图 10.26 所示[72])。在二氯甲烷中,用 365 nm 光照射全反式(32t)树枝状大分子一般会生成($\Phi$=0.12)4 个反式偶氮苯和 28 个顺式-偶氮苯单元(4t28c)。外围偶氮苯单元的异构化状态,在一定程度上控制树枝状大分子

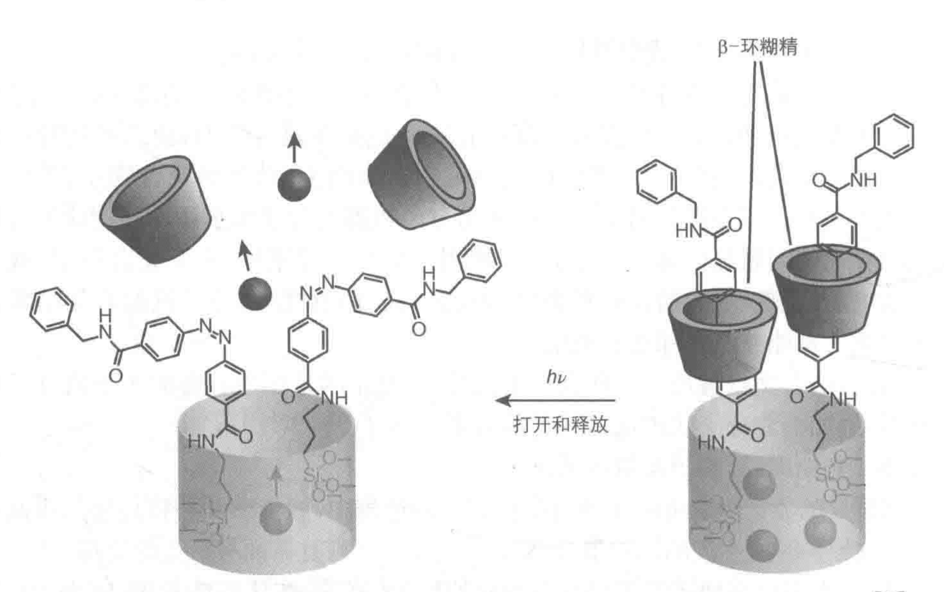



**图 10.25　基于偶氮苯异构体上 β-环糊精环的光控穿入/抽出的纳米阀门示意图**[71]

**图 10.26　外围负载 32 个反式偶氮苯单元的树枝状大分子，在外围发生反式→顺式光致异构化**[72]

空腔对曙红分子的渗透性。从水中提取 8 个曙红分子的 32t 化合物，光激发后释放 2 个曙红分子。

已有文献报道了几个其他基于偶氮苯光异构化的光切换客体封装体系(见参考文献[73])，以及各种特殊装置，如光动力分子踏板[74]。

## 参考文献

1. Goodsell, D.L. (2004) *Bionanotechnology: Lessons from Nature*, Wiley-Liss, Hoboken.
2. Jones, R.A.L. (2004) *Soft Machines, Nanotechnology and Life*, Oxford University Press, Oxford.
3. Block, S.M., Larson, M.H., Greenleaf, W.J., Herbert, K.M., Guydosh, N.R., and Anthony, P.C. (2007) Molecule by molecule, the physics and chemistry of life: SMB 2007. *Nat. Chem. Biol.*, **3**, 193–197.
4. Lehn, J.M. (1995) *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
5. Giuseppone, N. (2012) Toward self-constructing materials: a systems chemistry approach. *Acc. Chem. Res.*, **45**, 2178–2188.
6. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
7. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) Processing energy and signals by molecular and supramolecular systems. *Chem. Eur. J.*, **14**, 26–39.
8. Feringa, B. and Browne, W.R. (eds) (2011) *Molecular Switches*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
9. De Silva, A.P. (2013) *Molecular Logic-Based Computation*, RSC Publishing, Cambridge.
10. Zhang, J., Zou, Q., and Tian, H. (2013) Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.*, **25**, 378–399.
11. Fukaminato, T., Doi, T., Tamaoki, N., Okuno, K., Ishibashi, Y., Miyasaka, H., and Irie, M. (2011) Single-molecule fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad: non-destructive fluorescence readout. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4984–4990.
12. Pina, F., Roque, A., Melo, M.J., Maestri, M., Belladelli, L., and Balzani, V. (1998) Multistate/multifunctional molecular-level systems: light and pH switching between the various forms of a synthetic flavylium salt. *Chem. Eur. J.*, **4**, 1184–1191.
13. Pina, F., Melo, M.J., Laia, C.A.T., Parola, A.J., and Lima, J.C. (2012) Chemistry and applications of flavylium compounds: a handful of colours. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 869–908.
14. Ballardini, R., Balzani, V., Credi, A., Gandolfi, M.T., Kotzyba-Hibert, F., Lehn, J.-M., and Prodi, L. (1994) Supramolecular photochemistry and photophysics. A cylindrical macrotricyclic receptor and its adducts with protons, ammonium ions, and a Pt(II) complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5741–5746.
15. De Silva, A.P., Gunaratne, H.Q.N., and McCoy, C.P. (1997) Molecular photoionic AND logic gates with bright fluorescence and "Off–On" digital action. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7891–7892.
16. Magri, D.C., Brown, G.J., McClean, G.D., and de Silva, A.P. (2006) Communicating chemical congregation: a molecular AND logic gate with three chemical inputs as a "lab-on-a-molecule" prototype. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4950–4951.
17. Pina, F., Melo, M.J., Maestri, M.,

277

Passaniti, P., and Balzani, V. (2000) Artificial chemical systems capable of mimicking some elementary properties of neurons. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4496–4498.

18. Andréasson, J., Straight, S.D., Moore, T.A., Moore, A.L., and Gust, D. (2008) Molecular all-photonic encoder – decoder. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11122–11128.
19. Ceroni, P., Bergamini, G., and Balzani, V. (2009) Old molecules, new concepts: $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ as a molecular encoder–decoder. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8516–8518.
20. Schlicke, B., Belser, P., De Cola, L., Sabbioni, E., and Balzani, V. (1999) Photonic wires of nanometric dimensions. Electronic energy transfer in rigid rodlike $Ru(bpy)_3{}^{2+}$-$(ph)_n$-$Os(bpy)_3{}^{2+}$ compounds (ph = 1,4-phenylene; $n = 3, 5, 7$). *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4207–4214.
21. Welter, S., Salluce, N., Belser, P., Groeneveld, M., and Cola, L.D. (2005) Photoinduced electronic energy transfer in modular, conjugated, dinuclear Ru(II)/Os(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1360–1371.
22. Duvanel, G., Grilj, J., and Vauthey, E. (2013) Ultrafast long-distance excitation energy transport in donor–bridge–acceptor systems. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 918–928.
23. Indelli, M.T., Bura, T., and Ziessel, R. (2013) *p*-Carborane-bridged bipyridine ligands for energy transfer between two iridium centers. *Inorg. Chem.*, **52**, 2918–2926.
24. Leonardi, M.J., Topka, M.R., and Dinolfo, P.H. (2012) Efficient Förster resonance energy transfer in 1,2,3-triazole linked BODIPY-Zn(II) meso-tetraphenylporphyrin donor–acceptor arrays. *Inorg. Chem.*, **51**, 13114–13122.
25. Walz, J., Ulrich, K., Port, H., Wolf, H.C., Wonner, J., and Effenberger, F. (1993) Fulgides as switches for intramolecular energy transfer. *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 321–324.
26. Ishow, E., Credi, A., Balzani, V., Spadola, F., and Mandolini, L. (1999) A molecular-level plug/socket system: electronic energy transfer from a binaphthyl unit incorporated into a crown ether to an anthracenyl unit linked to an ammonium ion. *Chem. Eur. J.*, **5**, 984–989.
27. Balzani, V., Bergamini, G., Ceroni, P., and Marchi, E. (2011) Designing light harvesting antennas by luminescent dendrimers. *New J. Chem.*, **35**, 1944–1954.
28. Hahn, U., Gorka, M., Vögtle, F., Vicinelli, V., Ceroni, P., Maestri, M., and Balzani, V. (2002) Light-harvesting dendrimers: efficient intra- and intermolecular energy-transfer processes in a species containing 65 chromophoric groups of four different types. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3595–3598.
29. Vicinelli, V., Ceroni, P., Maestri, M., Balzani, V., Gorka, M., and Vögtle, F. (2002) Luminescent lanthanide ions hosted in a fluorescent polylysin dendrimer. Antenna-like sensitization of visible and near-infrared emission. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6461–6468.
30. Giansante, C., Ceroni, P., Balzani, V., and Vögtle, F. (2008) Self-assembly of a light-harvesting antenna formed by a dendrimer, a Ru(II) complex, and a Nd(III) Ion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 5422–5425.
31. Fortage, J., Puntoriero, F., Tuyèras, F., Dupeyre, G., Arrigo, A., Ciofini, I., Lainé, P.P., and Campagna, S. (2012) Photoinduced electron transfer in Os(terpyridine)-biphenylene-(bi)pyridinium assemblies. *Inorg. Chem.*, **51**, 5342–5352.
32. Indelli, M.T., Orlandi, M., Chiorboli, C., Ravaglia, M., Scandola, F., Lafolet, F., Welter, S., and De Cola, L. (2012) Electron transfer across modular oligo-*p*-phenylene bridges in

278

$Ru(bpy)_2(bpy-ph_n-DQ)^{4+}$ ($n=1-5$) dyads. Unusual effects of bridge elongation. *J. Phys. Chem. A*, **116**, 119–131.

33. Indelli, M.T., Chiorboli, C., Flamigni, L., De Cola, L., and Scandola, F. (2007) Photoinduced electron transfer across oligo-*p*-phenylene bridges. Distance and conformational effects in Ru(II) – Rh(III) dyads. *Inorg. Chem.*, **46**, 5630–5641.
34. Liddell, P.A., Kuciauskas, D., Sumida, J.P., Nash, B., Nguyen, D., Moore, A.L., Moore, T.A., and Gust, D. (1997) Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene – porphyrin – fullerene triad. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1400–1405.
35. Irie, M. (2000) Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.*, **100**, 1685–1716.
36. Sheepwash, M.A.L., Mitchell, R.H., and Bohne, C. (2002) Mechanistic insights into the photochromism of *trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4693–4700.
37. Vilà, N., Royal, G., Loiseau, F., and Deronzier, A. (2011) Photochromic and redox properties of bisterpyridine ruthenium complexes based on dimethyldihydropyrene units as bridging ligands. *Inorg. Chem.*, **50**, 10581–10591.
38. Straight, S.D., Andréasson, J., Kodis, G., Moore, A.L., Moore, T.A., and Gust, D. (2005) Photochromic control of photoinduced electron transfer. Molecular double-throw switch. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2717–2724.
39. Lukas, A.S. and Wasielewski, M.R. (2001) Approaches to an optically controlled molecular switch, in *Electron Transfer in Chemistry* (ed V. Balzani), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 48–96.
40. Hayes, R.T., Wasielewski, M.R., and Gosztola, D. (2000) Ultrafast photoswitched charge transmission through the bridge molecule in a donor – bridge – acceptor system. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5563–5567.
41. Ferrer, B., Rogez, G., Credi, A., Ballardini, R., Gandolfi, M.T., Balzani, V., Liu, Y., Tseng, H.-R., and Stoddart, J.F. (2006) Photoinduced electron flow in a self-assembling supramolecular extension cable. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 18411–18416.
42. Klajn, R., Stoddart, J.F., and Grzybowski, B.A. (2010) Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2203–2237.
43. Kay, E.R., Leigh, D.A., and Zerbetto, F. (2007) Synthetic molecular motors and mechanical machines. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 72–191.
44. Silvi, S., Venturi, M., and Credi, A. (2011) Light operated molecular machines. *Chem. Commun.*, **47**, 2483–2489.
45. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2009) Light powered molecular machines. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1542–1550.
46. Yang, W., Li, Y., Liu, H., Chi, L., and Li, Y. (2012) Design and assembly of rotaxane-based molecular switches and machines. *Small*, **8**, 504–516.
47. Bonnet, S. and Collin, J.-P. (2008) Ruthenium-based light-driven molecular machine prototypes: synthesis and properties. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1207–1217.
48. Coskun, A., Banaszak, M., Astumian, R.D., Stoddart, J.F., and Grzybowski, B.A. (2012) Great expectations: can artificial molecular machines deliver on their promise? *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 19–30.
49. Barber, J. (2009) Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 185–196.
50. Schliwa, M. (ed) (2003) *Molecular Motors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
51. Shibata, M., Yamashita, H., Uchihashi, T., Kandori, H., and Ando, T. (2010) High-speed atomic force

279

microscopy shows dynamic molecular processes in photoactivated bacteriorhodopsin. *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 208–212.

52. Bandara, H.M.D. and Burdette, S.C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1809–1825.
53. Shinkai, S., Nakaji, T., Ogawa, T., Shigematsu, K., and Manabe, O. (1981) Photoresponsive crown ethers. 2. Photocontrol of ion extraction and ion transport by a bis(crown ether) with a butterfly-like motion. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111–115.
54. Geertsema, E.M., van der Molen, S.J., Martens, M., and Feringa, B.L. (2009) Optimizing rotary processes in synthetic molecular motors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**, 16919–16924.
55. Wang, J., Hou, L., Browne, W.R., and Feringa, B.L. (2011) Photoswitchable intramolecular through-space magnetic interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8162–8164.
56. Wang, J. and Feringa, B.L. (2011) Dynamic control of chiral space in a catalytic asymmetric reaction using a molecular motor. *Science*, **331**, 1429–1432.
57. Ruangsupapichat, N., Pollard, M.M., Harutyunyan, S.R., and Feringa, B.L. (2011) Reversing the direction in a light-driven rotary molecular motor. *Nat. Chem.*, **3**, 53–60.
58. Harada, N., Koumura, N., and Feringa, B.L. (1997) Chemistry of unique chiral olefins. 3. Synthesis and absolute stereochemistry of *trans*- and *cis*-1,1′,2,2′,3,3′,4,4′- octahydro-3,3′-dimethyl-4,4′-biphenanthrylidenes. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7256–7264.
59. Hernández, J.V., Kay, E.R., and Leigh, D.A. (2004) A reversible synthetic rotary molecular motor. *Science*, **306**, 1532–1537.
60. Bissell, A., Córdova, E., Kaifer, A.E., and Stoddart, J.F. (1994) A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. *Nature*, **369**, 133–137.
61. Ma, X. and Tian, H. (2010) Bright functional rotaxanes. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 70–80.
62. Von Delius, M. and Leigh, D.A. (2011) Walking molecules. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3656–3676.
63. Brouwer, A.M., Frochot, C., Gatti, F.G., Leigh, D.A., Mottier, L., Paolucci, F., Roffia, S., and Wurpel, G.W.H. (2001) Photoinduction of fast, reversible translational motion in a hydrogen-bonded molecular shuttle. *Science*, **291**, 2124–2128.
64. Li, H., Fahrenbach, A.C., Coskun, A., Zhu, Z., Barin, G., Zhao, Y.-L., Botros, Y.Y., Sauvage, J.-P., and Stoddart, J.F. (2011) A light-stimulated molecular switch driven by radical–radical interactions in water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6782–6788.
65. Balzani, V., Clemente-León, M., Credi, A., Ferrer, B., Venturi, M., Flood, A.H., and Stoddart, J.F. (2006) Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 1178–1183.
66. Ashton, P.R., Ballardini, R., Balzani, V., Credi, A., Dress, K.R., Ishow, E., Kleverlaan, C.J., Kocian, O., Preece, J.A., Spencer, N. *et al.* (2000) A photochemically driven molecular-level abacus. *Chem. Eur. J.*, **6**, 3558–3574.
67. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) Molecular machines working on surfaces and at interfaces. *ChemPhysChem*, **9**, 202–220.
68. Barrell, M.J., Campaña, A.G., von Delius, M., Geertsema, E.M., and Leigh, D.A. (2011) Light-driven transport of a molecular walker in either direction along a molecular track. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 285–290.
69. Samanta, A., Stuart, M.C.A., and Ravoo, B.J. (2012) Photoresponsive capture and release of lectins in multilamellar complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19909–19914.
70. Sun, R., Xue, C., Ma, X., Gao, M., Tian,

280

H., and Li, Q. (2013) Light-driven linear helical supramolecular polymer formed by molecular-recognition-directed self-assembly of bis(p-sulfonatocalix[4]arene) and pseudorotaxane. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5990–5993.

71. Ferris, D.P., Zhao, Y.-L., Khashab, N.M., Khatib, H.A., Stoddart, J.F., and Zink, J.I. (2009) Light-operated mechanized nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1686–1688.

72. Puntoriero, F., Ceroni, P., Balzani, V., Bergamini, G., and Vögtle, F. (2007) Photoswitchable dendritic hosts: a dendrimer with peripheral azobenzene groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10714–10719.

73. Nguyen, T.-T.-T., Türp, D., Wang, D., Nölscher, B., Laquai, F., and Müllen, K. (2011) A fluorescent, shape-persistent dendritic host with photoswitchable guest encapsulation and intramolecular energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11194–11204.

74. Muraoka, T., Kinbara, K., and Aida, T. (2006) Mechanical twisting of a guest by a photoresponsive host. *Nature*, **440**, 512–515.

281

# 11 自然光合成和人工光合成

## 11.1 太空船地球的能源

近几十年来，通过从宇宙空间对地球的观测，我们明白了自身居住于一个无法登陆也无法停泊来维修和补充能源的宇宙飞船中。但我们很幸运，因为太空船地球这个封闭体系从太阳获取了无尽的能量——约 120 000 TW 不同波长的电磁辐射。

来自太阳源源不断的能量远远超过人类需求。占地球陆地面积 0.16%的太阳能转化系统在 10%的转化效率下能提供 20 TW 的能量，约为全世界化石燃料消耗速率的两倍，相当于 20 000 个一百万千瓦级的核裂变工厂提供的能量[1]。显然，阳光是我们最根本的能量来源。但是，尽管科技在迅速发展，我们仍旧依赖着当前已有的光合成手段，太阳每天提供的大量能量也不能得到充分利用。这个问题最早是由意大利科学家 Giacomo Ciamician 在 100 年前提出的（见专栏 11.1）[2]，为了维护地球并且阻止人类的灭绝，这个问题必须得到解决。

**专栏 11.1：Giacomo Ciamician：光化学的开拓者**

Giacomo Ciamician（如图 11.1 所示）于 1889—1922 年任博洛尼亚大学化学系教授。受植物对光能的利用能力的启发，成为第一个系统研究光化学反应的科学家。在 1912 年于纽约举办的第八届应用化学国际会议上做了著名的题为“未来的光化学”演讲。在 100 年后的今天，因为 Ciamician 预言一般的直觉，这份具有吸引力的演讲报告在某种程度上仍旧值得一读。

Ciamician 在这份报告（如图 11.2 所示）的开头写道：“现代文明源于以最集中的形式提供给人类太阳能的煤炭。现代人为了占有世界，对能源的使用与日俱增，并且随意浪费。虽然地球仍旧保有大量的煤炭，但并不是用之不竭的。未来的难题开始引起我们的注意。难道化石能源是现代生活文明唯一的选择吗？这是一个值得考虑的问题。”将这种当时使用最多的燃料“煤炭”替换为“化石能源”的话，这段话在今天仍旧适用。

“每年到达一个热带小国家的太阳能相当于全世界煤矿的能源产量”。Ciamician 在作出该估计后，报告进入了能源问题的核心部分“是否有其他合成

282

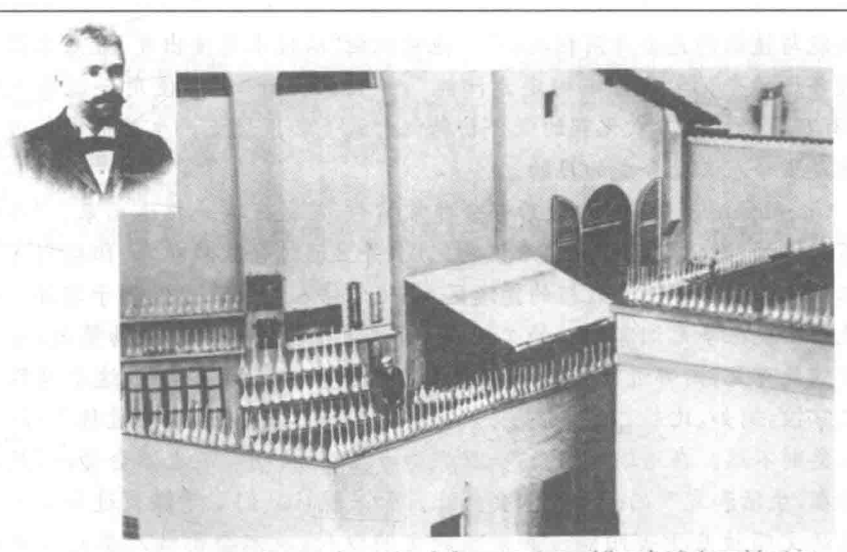
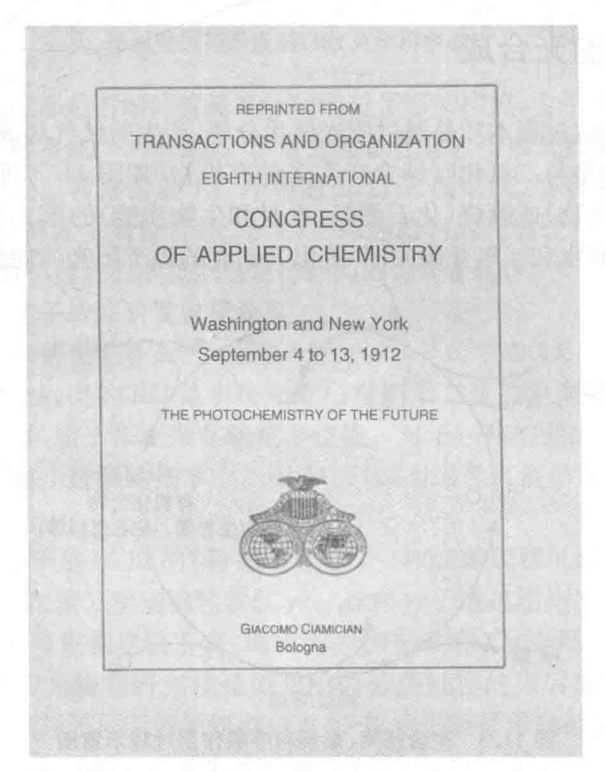



图 11.1 Giacomo Ciamician,光化学和太阳能转化研究的先驱,他于 1910 年在意大利博洛尼亚大学的实验室屋顶观察处于太阳辐射下的烧瓶

283


REPRINTED FROM
TRANSACTIONS AND ORGANIZATION
EIGHTH INTERNATIONAL
CONGRESS
OF APPLIED CHEMISTRY

Washington and New York
September 4 to 13, 1912

THE PHOTOCHEMISTRY OF THE FUTURE

GIACOMO CIAMICIAN
Bologna

图 11.2 第八届国际应用化学会议报告封面页,包括 Giacomo Ciamician 的著名报告"未来的光化学",由 Science 出版[2]

方法能与植物的光合作用相抗衡”。他意识到“从技术角度出发，最基本问题是通过合适的光化学反应来固定太阳能”，并且他预计“通过使用合适的光催化剂，有可能将水和二氧化碳的混合物转化为氧气和甲烷或产生其他内能过程”，这就是当今人工光合成的目的。

Ciamician 这份报告的最后部分非常精彩，应被完整地报道出来。“在植被丰富的地区，光化学过程应交给植物完成，并且通过合理栽植，太阳辐射可被用于工业目的。在不适于栽植的荒漠区，光化学将人为地将光能用于实际。在贫瘠地会出现很多无烟雾排放的工业设施；试管植物技术将使植物繁茂，玻璃建筑将随处可见；内部进行着迄今为止作为植物的秘密的光合成，这个过程将被人工掌控，例如，比起自然，人类将获得更丰富的水果，因为自然过程是缓慢的，而人类则不然。在遥远的未来，一旦煤资源枯竭，文明发展也不会受阻，只要阳光存在，生活和文明的进步就不会停止。如果现在我们基于煤炭过快发展且不环保的文明被基于太阳能缓和发展的文明取代，也不会影响人类的进步和幸福。”这也是我们现在也仍旧坚信的。

284

## 11.2 自然的光合成

自然的光合成过程本质是通过阳光使水分解，产生的氧气释放到大气中，氢元素未随之释放而是与二氧化碳结合产生多种有机物(如图 11.3 所示)。这些化合物以呼吸作用(食物)或燃烧(化石燃料、木材和生物质能)的形式在氧气作用下生成最初的化合物(水和二氧化碳)并释放出其储存的源于阳光的能量。

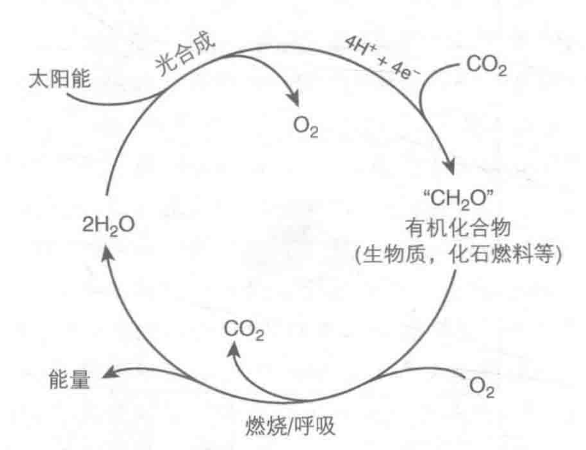



**图 11.3 光合作用、燃烧和呼吸作用过程示意图**

整个光合成过程涉及超过 50 种不同的化学转换，进行的时间长短不一[3,4]。我们只简要讨论光合成中所谓的早期光化学活动，这些过程主要涉及光的吸收和

生成激发态的反应。

自然界中存在着几种不同的光合生物。基本的机理相同：首先光被包含很多载色体的天线系统吸收，然后能量转移到特别的作用中心(RC)蛋白质中，通过电子转移反应，捕获的能量转化为化学能。

### 11.2.1 光能的捕获：吸收和能量转换

285

光合紫色细菌是一种熟知的光捕获系统[5]。整个光捕获过程的示意图如图11.4所示。

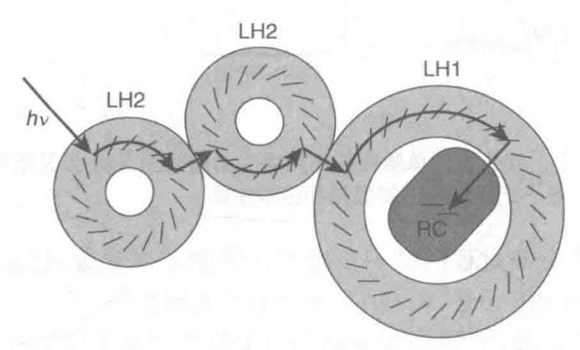



**图11.4 细菌型光合成通过LH2和LH1接收复合体进行光捕获过程示意图(RC为作用中心)[5]**

每个天线系统都是由细菌叶绿素(BChl)分子环所构成，由于所处环境不同，吸收和光物理性质都不同[5]。单重态-单重态能量迁移以皮秒尺度发生[6]。由LH2天线系统收集的能量转移给被RC环绕的LH1天线系统。RC是能量的最终受体，而且是电荷分离发生的位置(见下文)。绿色植物的光捕获系统并不为人所熟知，但我们有理由相信它们本质上也是以相同的方式在运作。

### 11.2.2 光诱导电子转移引发电荷分离

#### 11.2.2.1 细菌型光合成

细菌以及其他种类的RC是由跨膜蛋白在脂质二重层定向排列形成的，如同扩散膜，通过膜上的质子梯度来存储化学位能。对于一些细菌的RC，高分辨的X射线研究揭示了整个过程的细节[7]。图11.5(a)为绿色红假单胞菌的RC结构的简图。

RC的关键分子是BChl的“特殊对”(P)，一种细菌脱镁叶绿素(BP)，一种醌(QA)和一种四血红素c型细胞色素(Cy)。这些分子通过周围的蛋白质呈固定几何形状，所以P的双重轴与膜垂直；周质面大约在P和Cy之间，胞质面在QA的水平面上。详细的光物理研究使光诱导电荷分离过程的先后次序更加清晰。在RC中，P吸收光通过不同天线系统的单重态-单重态能量传递被激发后，电子迅速(约3 ps)转移到BP受体。之后电子迅速(约200 ps)从BP转移到QA，氧化态的P被附近Cy的血红素基团较缓慢地(约270 ns)还原。在这个阶段，跨膜电荷分离发生，并具有有效的接触单元和寿命很长的电荷重组。图11.5(b)中的近似能级

286

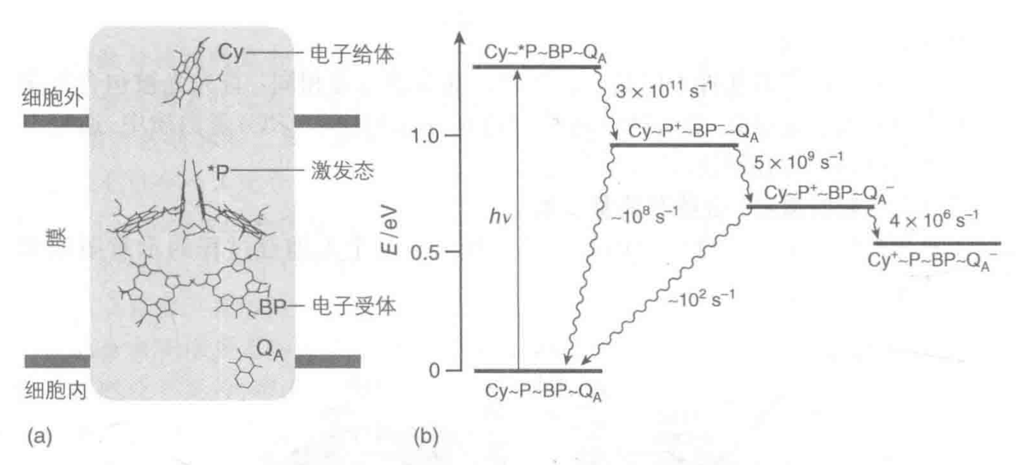



**图 11.5 (a) 绿色红假单胞菌的作用中心结构简图;(b) 涉及电荷分离的电子迁移步骤的能级图和速率常数**

图概括了涉及电荷分离过程的每一步电子转移的速率常数,包括改进的 RC 实验中而实际不存在的 $BP^- \rightarrow P^+$ 和 $QA^- \rightarrow P^+$ 电荷重组步骤。

图 11.5 说明了 RC 有序多组分结构的重要性。由于这个光化学装置多方面的优化使得远距离光诱导电荷分离的实现成为可能:① 分子在空间的有序组织,② 各个电子转移步骤的热力学驱动力,③ 向前(有效)与向后(无效)电子迁移过程的动态竞争。该过程发生的原因可以根据电子迁移理论得到理解(见 6.4 节)。特别值得注意的是电荷分离过程的高效性源于缓慢的电荷重组,因为其处于马库斯反转区。只有光诱导电荷转移过程沿着显著对称的 RC 的两个分支时电荷分离才能获得高效率[如图 11.5(a)所示]。突变很可能破坏这种对称性,在低效的一侧会产生不利的 Franck - Condon 效应。此外,各组件间距离和竞争反应驱动力的微小变化将明显影响整个过程的效率。RC 的最终电子接受体为醌 $Q_A$。之后通过一些其他步骤合成三磷酸腺苷(ATP),满足细菌的能量需求。细菌 RC 电荷分离过程的量子效率约为 96%,能量转化效率- $\eta_{en.conv} = \Phi \times F$,其中 $F$ 为最终电荷分离态的电子激发态能量保留分数,几乎与 $F$ 相同,即约 48%[8]。

287

11.2.2.2 绿色植物光合成:光系统Ⅱ

最重要的太阳能转换过程发生在拥有两种 RC 的绿色植物中。其中一种称为光系统Ⅱ(PSⅡ),与细菌的 RC 类似,但是它以水为最终的电子来源而将氧气作为“废弃产物”。为实现这个过程,PSⅡ必须① 电位足够高以至于能够将水氧化(>+0.9 V,相对于标准氢电极),② 在脆弱的生物结构中能承受这样一个高电位,③ 能将单质子/单电子电荷分离过程与四电子的水氧化过程结合。

288

PSⅡ的水氧化部分[如图 11.6(a)所示]由三元的叶绿素多聚体($P_{680}$)、氧化还原酪氨酸($Tyr_Z$)、所谓的放氧复合物(OEC),以及包含四个锰原子和一个钙原子的簇($Mn_4Ca$)组成。特殊的蛋白质环境以及氯原子对水的裂解也是必要的。PSⅡ贯

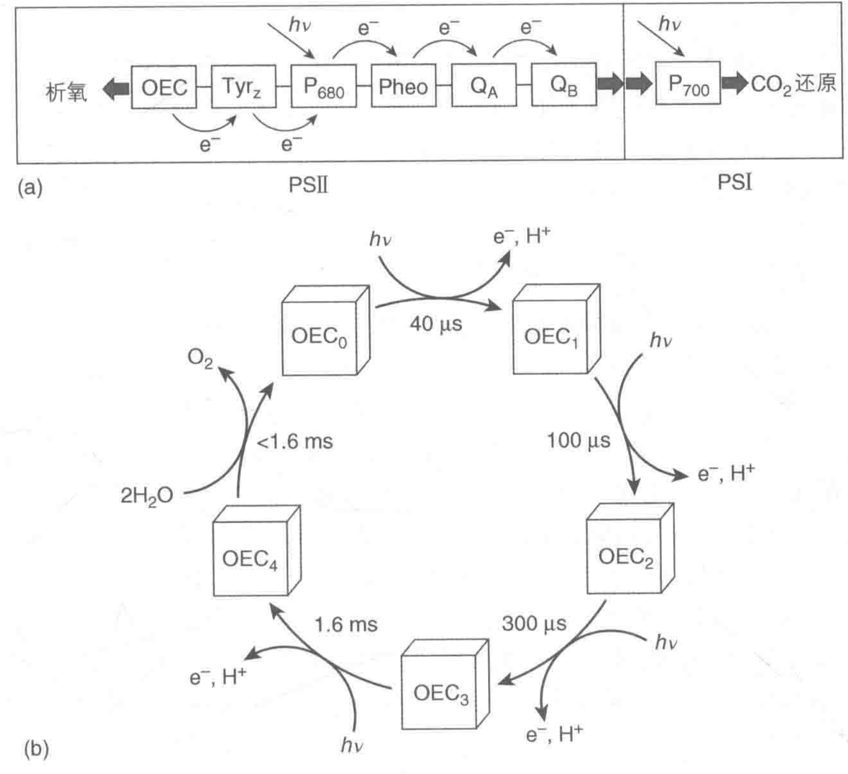



**图 11.6　(a) PSⅡ的电荷分离过程示意图；(b) 放氧 $Mn_4Ca$ 簇的五种氧化还原态($OEC_0 \rightarrow OEC_4$)**

穿于叶绿体内的类囊体膜，水氧化三元体位于膜的一侧。在直接吸收光子和能量从天线单元转移时，$P_{680}$ 被激发生成强还原剂。随后电子从激发态的 $P_{680}$ 转移到脱镁叶绿素(Pheo)，其还原态的负电性足够使氢气生成。之后还原所需的当量通过两个醌转移到另一光合体系中，称为光系统Ⅰ(PSⅠ)，它被叶绿素分子吸收的另一个光子激发，使其有足够的能量还原二氧化碳。

在释放氧的一侧，被氧化的初级供体 $P_{680}^{+}$ 迅速地被 $Tyr_Z$ 还原，其还原态与周围残量的组氨酸形成氢键。这种氢键促进了 $Tyr_Z$ 的氧化，并伴随着去质子化(质子耦合电子转移，PCET[9])。将水氧化成氧气是一个四电子的过程，所以要累积发生四次电荷分离。$Mn_4Ca$ 簇担当了这个任务，它靠近 $Tyr_Z$ 并被 $Tyr_Z$ 自由基逐步氧化形成一系列状态 $OEC_i$($i$ 为 0～4)，如图 11.6(b)所示。当团簇被氧化至最高态 $OEC_4$ 时，氧气被释放并发生四电子还原过程，团簇回到初始态 $OEC_0$。这个过程涉及两个水分子的氧化并且伴随着四个质子的迁移。每个叶绿素天线每秒吸收的光子不多于一个，所以 PSⅡ产生氧气的最快速率为 50 $s^{-1}$。意味着水的氧化反应中间体必须在一定时间内具有稳定性。$Mn_4Ca$ 簇的结构一直是被广泛研究的对象，包括高分辨率(0.19 nm)X 射线结构[10]，Mn 的 X 射线吸收近边结构(XANES)以及 Mn 的 X 射线吸收精细结构(EXAFS)研究[11]。

### 11.2.3 光合成效率

自然光合成将光能转化为生物质有机分子的化学能。光合成的效率是指转化为化学能的太阳能占所吸收太阳能的百分率 $\eta_{solar}$，可通过下述方法估计[3]。两个光系统 PSⅡ和 PSⅠ连续起作用，需要两个光子使一个电子/质子从水传递到二氧化碳；氧气的形成和二氧化碳的还原需要四个电子，共八个光子。因此生成一分子的葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 需要至少 48 个光子。

289

生成光化学驱动激发态 $^*P_{680}$ 的位能大约为 680 nm(1.83 eV，176 kJ · mol$^{-1}$)。因此生成一个葡萄糖的光能至少为 8 450 kJ · mol$^{-1}$。葡萄糖在氧气中燃烧，用量热计测得其内能为 2 810 kJ · mol$^{-1}$，光合成的最大理论效率(以 680 nm 光量子计)约为 30%。这个数值下降到 10%，由于只有 34%的入射太阳能可用于形成 $^*P_{680}$ 激发态。造成损耗的光损伤和饱和效应(体系需一定时间处理一个能量输入并且不能马上处理下一个能量输入)使效率降低至 4%。其他损耗取决于不同植物的特殊性，难以估计，包括维系组织所需的能量、新陈代谢、繁殖及光合成有机体的存活。总而言之，经验告诉我们，即使在最有利的条件下，作物所生产的生物质能效率仍低于 1%，而且经常低至 0.1%。但不管怎样，到达地球的庞大太阳能以及实际上无限量的“反应物”，即水和二氧化碳(如图 11.3 所示)，使浮游生物覆盖整个海洋表面，各种植被覆盖整个陆地成为可能(见专栏 11.2)。

**专栏 11.2：叶色变化的科学[12]**

色素是一种由于波长选择吸收导致反射光或透射光颜色改变的材料。叶片主要含有三种色素导致其具有颜色：叶绿素、类胡萝卜素和花青素。我们观察到的颜色取决于其含有的色素种类和含量。

叶片呈绿色是因为含有叶绿素，是一种包含卟啉发色团的分子(见 8.5.3 节)。叶绿素吸收照射在叶片表面的阳光的红光和蓝光。由于红光和蓝光减弱，叶片表面反射的光呈现绿色。叶绿素稳定性不高，强光会使其分解。为了维持叶片中的叶绿素含量，植物需要不停地合成它。叶绿素的合成需要阳光和较高的气温。因此在夏季，树叶中的叶绿素不断被破坏和再生。

在许多种植物的叶片中发现的另一种色素称为类胡萝卜素。这种色素主要吸收蓝绿色光和蓝光。所以其表面的反射光呈现黄色。类胡萝卜素的作用是保护叶绿素不被氧化并且协同吸收阳光。与叶绿素相比它们吸收的光颜色不同。但因为叶片中叶绿素的含量远远多于类胡萝卜素，所以类胡萝卜素对叶片颜色的影响不大。

第三种叶片中的色素是花青素，它吸收蓝光、蓝绿光和绿光。因此含有花青素的叶片表面反射光呈现红色。花青素是细胞通过光引发的能耗过程合成

290

的。这种色素使得成熟苹果表皮变红，成熟葡萄变紫。因为合成花青素需要阳光暴晒，所以苹果经常只有一侧是红色而另一侧仍为绿色，红色的一侧朝向太阳而绿色部分则处于阴凉处。同样，树叶向阳的一侧颜色最红。

由于色素的分解，在秋季，叶片的颜色会变化，最终凋零。据此可知，叶绿素的分解速度比类胡萝卜素更快。当叶绿素完全分解、叶片的绿色消失时，只剩类胡萝卜素呈现的黄色。某些树种在秋季会合成花青素，所以叶片会由黄色转为橙色以至红色。红枫、红橡及漆树能够大量合成花青素，使其呈现秋景中明亮的红色和紫色。一些其他树种（如山毛榉），由于类胡萝卜素分解，叶片中的单宁酸被氧化使其呈现棕色。叶片衰老、颜色逐渐变红是由于花青素的生成以及类胡萝卜素和少量叶绿素的残留。花青素和叶绿素的存在会呈现褐色。花青素和类胡萝卜素的存在会呈现橙色。某些植物的色泽非常一致，例如桤叶荚蒾和蓝莓。而某些植物（例如糖枫）的不同植株叶片颜色都不相同，甚至同一植株（如红枫）甚至一片树叶的颜色也不同。

秋季色彩的广度和强度受气候影响很大。温暖潮湿的气候会延缓叶绿素的分解和花青素的合成。凉爽干燥的天气会导致叶绿素更快地分解。阳光会促进花青素的合成。所以，干燥且阳光充足的昼日和凉爽干燥的夜晚能创造颜色最明快的秋景。

## 11.3 人工光合成

上文已提到，意大利化学家 Giacomo Ciamician 在一个世纪前就预计到了通过非生物光化学反应来制造能源的需求及可能性（见专栏 11.1）。在 20 世纪 70 年代的能源危机[13]之后，一部分科学家就重新考虑了人工光合成的方法，但直到最近几年，在人类认识到燃烧化石燃料的危害和核能存在的问题[1]后，人工光合成才得到广泛关注和研究[14,15]。

一般而言，可用的能源是指可储存和运输的化学还原剂，并且在需要时可以被空气中的氧气氧化并放出能量。它需要一个电子的来源和可通过化学方法用这些电子还原的材料。要使人工光合成能够解决社会能源需求，电子必须来源于氧化廉价易得的物质，即水，与自然光合成一样。水氧化的过程会产生氢离子，还原生成的氢气是一种有用的能源，在空气中氧化会再次生成水。或者将氢气用于二氧化碳的还原来合成碳基燃料，燃烧后会生成二氧化碳和水。

291

因此，人工光合成的研究主要集中于利用太阳能来将水转化为分子氢和分子氧。

$$2H_2O + 4h\nu(\text{阳光}) \rightarrow 2H_2 + O_2;\quad \Delta G^0 = 4.92\ \text{eV} \qquad (11.1)$$

以及在水相中将二氧化碳还原为一氧化碳、乙醇或烃类，方程式(11.2)为合成甲烷的反应式：

$$CO_2 + 2H_2O + 8h\nu(\text{阳光}) \rightarrow CH_4 + O_2;\quad \Delta G^0 = 8.30\ \text{eV} \tag{11.2}$$

因为从动力学角度看，即使用氢分子，二氧化碳的还原也是很困难的，大多数科学家都集中于研究光催化的水裂解反应。

大多数人都相信，如果氢气能通过利用太阳能来光催化水裂解获得，地球的能源和环境问题都将在很大程度上得到解决，但事实要复杂得多。要储存能满足当前需求的能源，每年要裂解 $10^{15}$ mol 的水，约为现在所有化工厂最普遍的化学反应能达到规模的 100 倍，即通过 Haber - Bosch 法来固定氢[16]。这个对比也让我们意识到也许我们对自己和地球的索取太多，而且也告诉我们要解决能源危机，首先要节约并高效使用能源[1]。

通过阳光裂解水显然不是一个简单的过程，否则在自然界就已经发生。水的电子吸收光谱实际上与太阳发射光谱并不重合，所以通过阳光直接裂解水并不可行。从热力学角度看，用太阳能裂解水最便捷的过程涉及从液态水演化为氢气和氧气[见式(11.3)]，其较低的热力学阈值(1.23 eV)使太阳能转化率达到约 30%，但需要合适的光敏剂。此外，这个过程涉及两个多电子转移反应[见式(11.4)和式(11.5)]，第二步反应涉及两个水分子的四电子氧化并伴随着四个质子的离去：

$$\frac{1}{2}H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{4}O_2;\quad \Delta G^0 = 1.23\ \text{eV} \tag{11.3}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-;\quad E^0(\text{pH}=7) = -0.41\ \text{V vs NHE} \tag{11.4}$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-;\quad E^0(\text{pH}=7) = +0.82\ \text{V vs NHE} \tag{11.5}$$

292

因为在光化学反应中，每一个质子只能转移一个电子，于是在体系中必须存在两种催化剂：一种用于收集电子来生成分子氢，这是一个双电子反应；另一种则用于收集空穴(正电荷)来生成分子氧，是一个四电子过程。这意味着氧气的释放需要四个连续的光诱导电荷分离步骤(能阈为 1.23 eV)，并伴随质子迁移(质子耦合电子转移过程，PCET)，如同自然光合成体系的 OEC[如图 11.6(b)所示]。

自发的多电子转移反应速率很慢，很难与激发态的钝化相竞争。所以水在水溶液中即使有催化剂存在也很难被激发，比如$[Ru(bpy)_3]^{2+}$(bpy=2,2′-联吡啶，激发态能量为 2.12 eV，见 9.3 节)。自然的经验告诉我们，人工光合成体系中为了裂解水(换句话说，为了能源生产)，在空间维度需要有精密的结构(各组分的位置)，还需要能量(激发态能量和氧化还原电势)。在自然界中，这样的结构是自然进化产生的，具有错综复杂的分子间作用，可以通过选择合适的模块和通过共价键及非共价键修饰结构以应用于人工体系中[1]。

基于以上考虑，一个可行的人工光合成体系应该包括以下基本功能（如图11.7所示）：① 光捕获天线，② 用于电荷分离的RC，③ 用作电荷分离态和产物间单电子至多电子联系的催化剂。

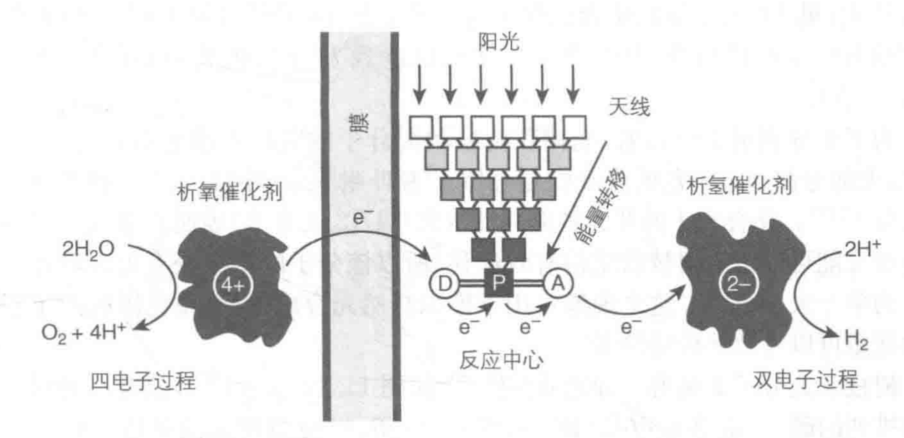



**图 11.7 光催化水裂解（人工光合成）方法示意图（有五个基本元件：光捕获天线系统、电荷分离三元体系 D－P－A、合成氢的催化剂、合成氧的催化剂、将还原与氧化过程分离的膜）**[17]

## 11.3.1 人工天线

293

近几年，多组分化学的发展使科学家能够设计和构造很多种人工天线系统。大部分是基于树枝状大分子[18]（如图11.8所示），这是一类由大分子组成的树型纳米级体系，类似自然界的光捕获复合体。

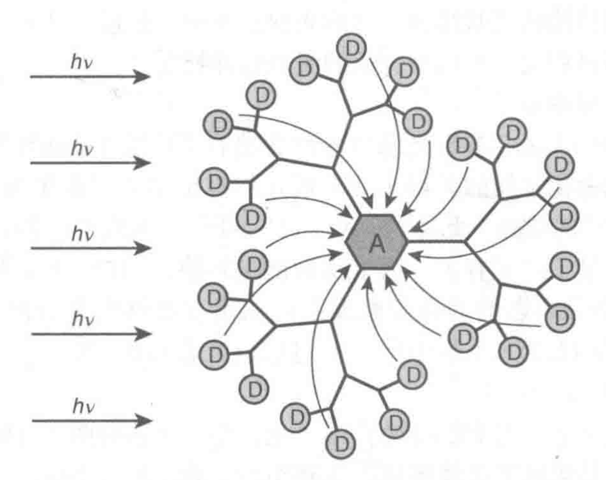



**图 11.8 外围供体发色团 D 向树枝状分子中心受体发色团 A 的光捕获过程示意图**

它们收敛及发散的综合体使得在一些合成步骤上允许大量发色团在有限空间内和高度拓扑控制下组装。光敏单元可以合并或附加在树枝状结构不同部位的共

价键和配位键上，也可以通过非共价键作用包在树枝状分子的空腔内。因为互相邻近，树枝状大分子的不同官能团间可以轻易地相互作用(见 5.5 节)。

除用于人工光合成外，树枝状大分子也可用于很多方面，例如发光传感器的信号放大(见 14.3.2 节)、生物医学成像[19,20]、变频过程[21](见专栏 6.1)调制操作光信号[22]，光伏敏化(PV)[23]，以及有机电致发光二极管(OLED)[24,25](见 14.7.2 节)。

为了充分利用太阳辐射，光捕获树枝状大分子的吸收光谱必须在可见光区。因此，大部分都基于有色的聚吡啶复合体[26]和卟啉[27]。图 11.9 为一种典型树枝状大分子[28]。化合物 **1** 的荧光各向异性研究(见 12.4.2 节)表明在激发态寿命时间内激发能可以沿着树枝状结构有效迁移，所以该分子的四个分支可以看作能阱环绕的单个大发色团。这个现象可用于模拟自然光合成体系，发色团的能量迁移导致能量可以有效地传递给 RC。

295

树枝状大分子 **2** 是另一种光捕获体系(如图 11.10 所示)[29]，包含三种树枝状结构排列的硼-二吡咯亚甲基(BODIPY)发色团，以便激发态能从边缘传递到核心。这种分子对大部分 527 nm($\varepsilon=5.4\times10^5\,M^{-1}\cdot cm^{-1}$)、590 nm($\varepsilon=3.0\times10^5\,M^{-1}\cdot cm^{-1}$)和 655 nm($\varepsilon=8.2\times10^4\,M^{-1}\cdot cm^{-1}$)的可见光有很强的吸收。树枝状结构内部发生的能量迁移过程有很高的效率($\eta_{et}>90\%$)，确保了激发能有效地聚集到中心的发色团。将其嵌入聚合物基体或平板波导中仍可以发挥光捕获功能。因此树枝状大分子 **2** 可用作太阳能集中器来增强吸光量，从而提高太阳能电池和人工光合成设施的效率。

296

基于树枝状大分子的其他一些光捕获天线已被报道[29-31]。在 10.4.41 节讨论了一种将能量转移给树枝状结构客体的光捕获系统。最近又证明了树枝状光捕获天线的能量迁移过程效率可以被合适的激光脉冲控制[32]。

### 11.3.2 人工反应中心

如前所述(见 11.2.2 节)，光诱导电荷分离在 RC 发生(如图 11.5 所示)是自然界将光能转化为化学能的关键步骤。近几年有很多人工系统被创建，并尝试用于模拟自然界 RC 的功能。此外，如 10.5.11 节所述，天线系统的性能与电荷分离态形成的速率和量子产率有关。为了实现能量转换的目的，还需考虑到一些其他重要参数，即电荷分离态的寿命和激发态能保留在最终电荷分离态中的比率 $F$。从现实角度看，在 11.2.2.1 节中曾讨论过细菌光合成的 RC 三元体，其转化光能 $\tau=10$ ms，$\Phi=1$，$F=0.6$。

图 11.11 是一个人工 RC 的例子[33]。化合物 **3** 由连接两个卟啉电子供体的六苯基苯和一个富勒烯电子受体形成的大环组成。在二甲基四氢呋喃中，卟啉的激发产生$^1P-C_{60}-P$ 单线激发态，电子迅速($\tau=1.1$ ps)从卟啉迁移到富勒烯形成电荷分离态 $P^+-C_{60}^--P$。富勒烯吸收光生成相同的电荷分离态($\tau=15$ ps)。电子转移速率常数比$^1P-C_{60}-P$(22 ns)和 $P-{}^1C_{60}-P$(1.2 ns)的衰减速率要快得多，所以每种激发态的电荷分离量子产率基本是一致的。

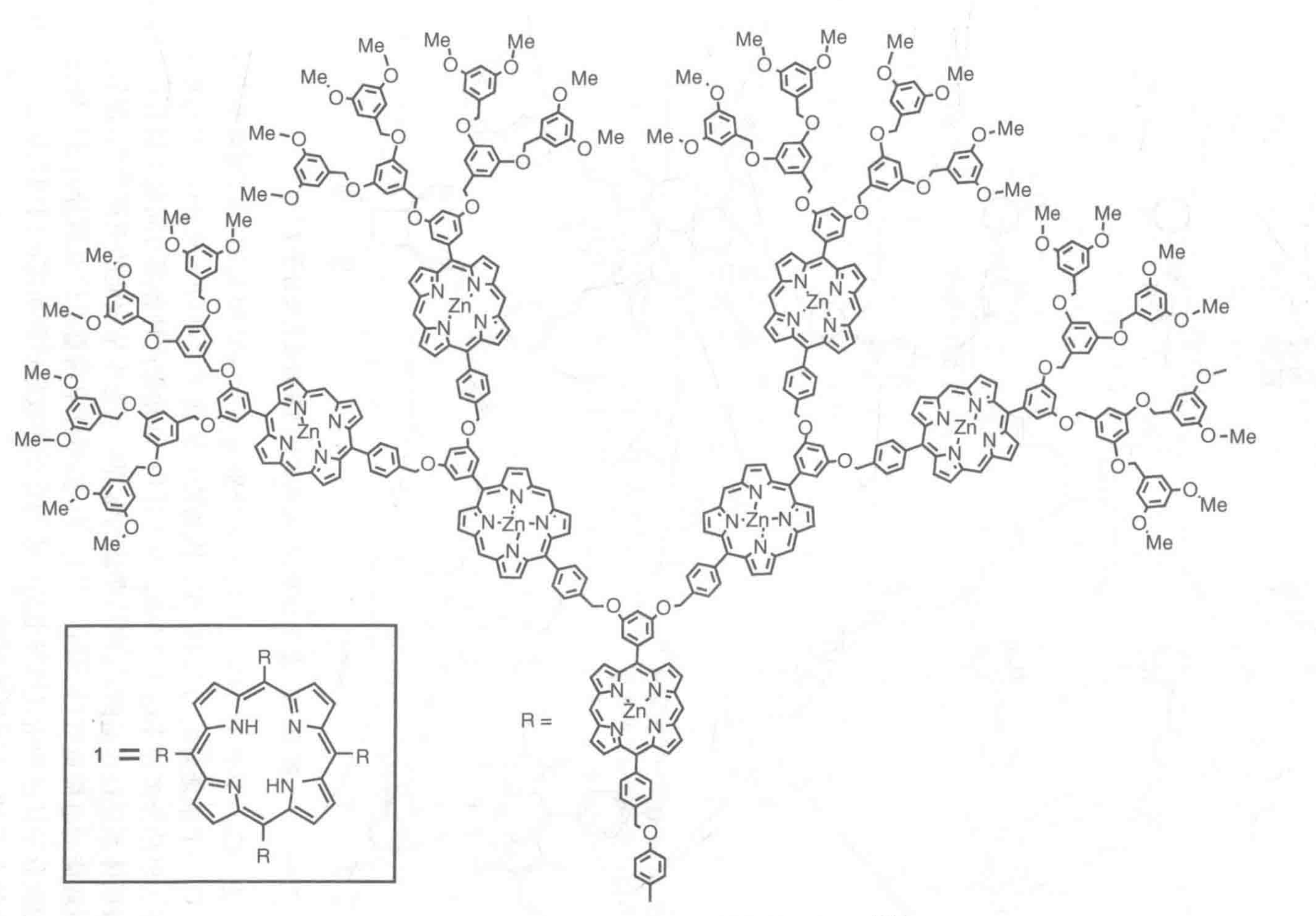



图 11.9 基于卟啉发色团的光捕获树枝状大分子 1[28]

图 11.10 基于 BODIPY 染料的光捕获树枝状大分子 2[29]

$^1P-C_{60}-P$ 和 $P-^1C_{60}-P$ 的能量分别为 2.06 eV 和 1.71 eV，而电荷分离态 $P^+-C_{60}^--P$ 的能量约为 1.46 eV。因为能量转换率很高（$F=0.85$）。电荷重组的速率为电荷分离速率的 1/2 000。对于卟啉-富勒烯这种各部分间电子转移的重组能较低体系是很普遍的，马库斯曲线的常规区间为少量放能的电荷分离，反转区为大量放能的电荷重组（见 6.4.1 节）。但是，虽然电荷重组比电荷分离过程要慢，但是相比分子扩散和由光诱导电荷转移的化学能收集过程所需的时间仍旧过快。因为这种人工 RC 实际是无用的。

297

在自然界中，一系列短程快速有效的电荷转移过程使电荷分离要经历一段很长的距离，解决了过快的电荷重组问题。自然界的这种工作模式刺激了包含 3 种

以上物质体系的建立。

图 11.12 中[34,35]的一系列化合物 **4**～**6** 证明了延伸的电荷分离体系的优势。关键点是引入了很长的分子组件(次级受体 **5**,**6** 和 **6** 中次级供体/发色团),进一步的电荷迁移使得电荷分离需要经历更远的距离。图 11.13 为化合物 **6** 的多种电荷分离方式能级图,也包含了能量转移过程。从三元体系和五元体系的对比数据可以看出随着分子复杂程度提高,性能也随之上升。化合物 **4**：$\tau \approx 300$ ns, $\Phi = 0.04$, $\eta_{\text{en. conv.}} = 0.02$(在二氯甲烷中);化合物 **6**：$\tau \approx 55\ \mu\text{s}$, $\Phi = 0.83$, $\eta_{\text{en. conv.}} = 0.5$(在二氯甲烷中)。

耦合电子和质子转移是自然光合成成功的关键。三元体 **7** 在概念上重现了这个途径[37],包括一个五氟苯酚修饰的卟啉($PF_{10}$)、一个四氰基卟啉电子受体(TCNP)和苯并咪唑酚次级电子受体

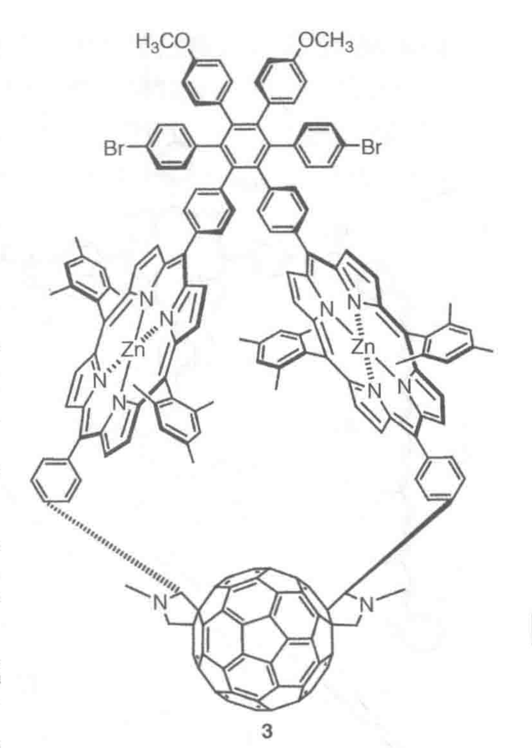



**图 11.11 具有两个卟啉分子的六苯基苯与富勒烯衍生物相连的人工反应中心**[33]

299

C P Q

4

C P Q1 Q2

5

**图 11.12 三元体 4、四元体 5 和五元体 6 的结构式**[34,35]

续图 11.12

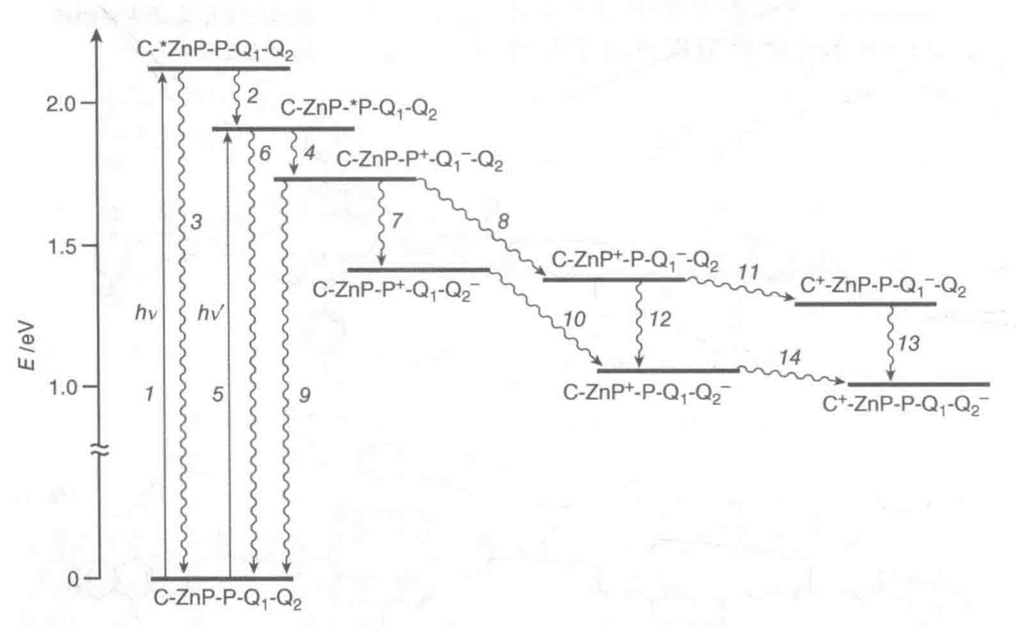



图 11.13 五元体 6 的电荷分离能级图[35]

300

(BiPhOH)(如图 11.14 所示)。$PF_{10}$ 的激发引发以下过程：① 向 TCNP 的单重态-单重态能量转移($\tau$=41 ps)；② 电子迁移生成 BiPhOH - $PF_{10}^{+}$ - $TCNP^{-}$($\tau$=830 ps)；③ 次级电子迁移生成 BiH+PhO - $PF_{10}$ - $TCN^{-}$($\tau$<12 ps)。最后一步涉及从酚到苯并咪唑的质子转移。电荷分离终态的寿命为 3.8 $\mu$s，且从热力学上可以将水氧化。

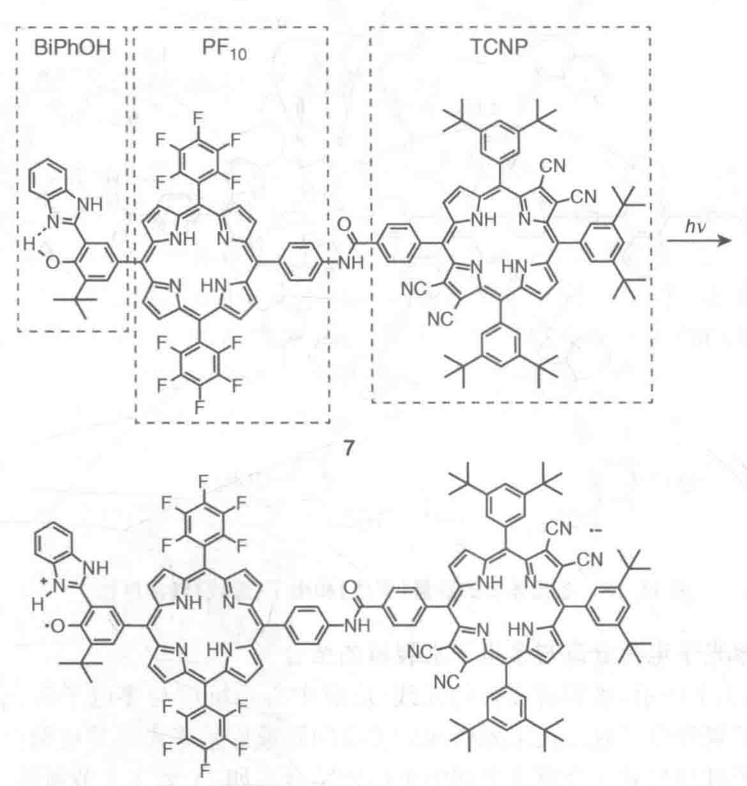



图 11.14 模仿自然光体系Ⅱ质子-电子转移的三元体[36]

### 11.3.3 人工天线和反应中心的结合

如 11.2 节所述，天然系统中能量转移链末端的天线收集太阳能，用于 RC 中来产生电荷分离反应，即获得氧化还原能量。人造系统中光捕获和电荷分离过程的耦合是十分困难的。已使用几种发色团为天线，卟啉-富勒烯常用作电荷分离装置，因为它可以高效地产生寿命较长的电荷分离态。

七元体 **8** 是将光捕获过程与电荷分离过程结合的一个范例[37]，其六苯基苯框架提供了连接所需基团的刚性多向核心。该化合物包含五个双(苯基乙炔基)蒽(BPEA)天线结构以及一个卟啉-富勒烯电子给体-受体单元。能量由五个天线单元在皮秒尺度上以 1.0 的量子产率传递给锌卟啉，可以与很多光合成天线系统媲美。Förster 机理在能量传递过程中起到重要作用，但跨键电子交换机理同样起作用(见 6.5 节)。捕获光线后，锌卟啉的第一单重激发态给富勒烯提供一个电子，生

成寿命为几纳秒的 $P^+-C_{60}^-$ 电荷分离态。基于天线发色团光吸收电荷分离的量子产率为 96%。图 11.15 为能量电荷转移过程的相关速率常数。

301

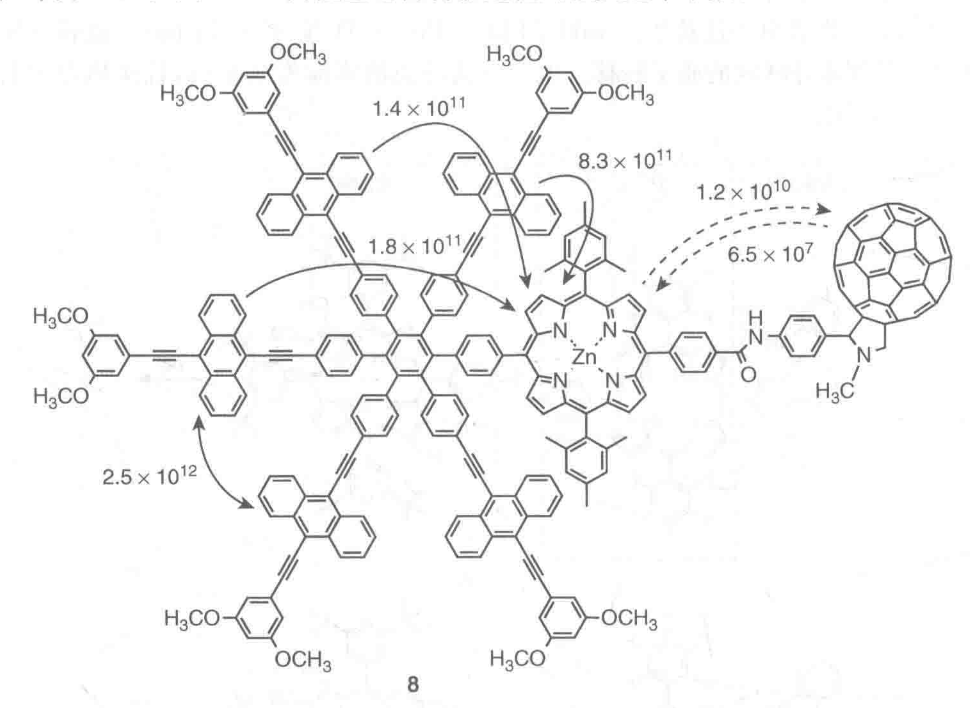



图 11.15　七元体 8 的能量(实线)和电子(虚线)转移过程[37]

### 11.3.4　单光子电荷分离与多电子水裂解的结合

如图 11.7 所示,水裂解装置的天线-反应中心系统应与多电子催化剂相结合来生成分子氢和分子氧。人工光合成的主要问题或许是将光诱导电荷分离这个单光子单电子过程与氧气合成这个四电子过程结合。如 11.2.2.2 节所述,自然界之所以能解决这个问题是因为 OEC,即 $Mn_4Ca$ 簇[如图 11.6(b)所示]能够:① 在恒定电位下逐步释放电子,② 以平稳的方式氧化水分子来避免生成高能中间体。设计有效的均相及非均相多电子氧化还原催化剂是当代化学一个既有吸引力又有挑战性的问题[14,15,38,39]。

302

**专栏 11.3: 光催化过程中催化剂的效率评价**

为评价一种催化剂的性能,通常需要使用两种参量。

- 转换数(TON)是指每摩尔催化剂能合成产物的物质的量;TON 的最大值用于测量催化剂的耐久度,即催化剂失活前生成的产物的物质的量。
- 转换频率(TOF)是指单位时间内的转换数。

对于一个光催化过程,TON 并不常常是一个合适的参量,因为系统的性能

会受到敏化剂分解而非催化剂的限制[40]。另一方面，在比较光催化实验用到的两种催化剂时，除非实验条件即组分浓度、系统吸光量、光强度、光谱分布相同，否则 TOF 值是无意义的。因此需要测量光反应量子产率(见 12.5.1 节)来比较不同实验条件下的催化剂性能。

## 11.4 通过半导体光催化剂裂解水

众所周知，光伏电池中(见 14.6.1 节)p－n 半导体结的光激发可以产生电子/空穴分离，因此可以将光能转化为电能[1]。

通过使用合适的半导体(见 3.8 节)，可利用光激发来使光能转化为化学能，也可能发生在如图 10.17 所示的三元体的光激发过程中。光子辐射的能量相当或高于半导体(如图 11.16 所示)的能隙，可以将电子($e^-$)推至导带(CB)，并伴随空穴($h^+$)在价带(VB)的形成。后续过程简单来看，电子和空穴会移动到半导体表面，使电子受体 A 被还原并氧化电子供体 D。

303

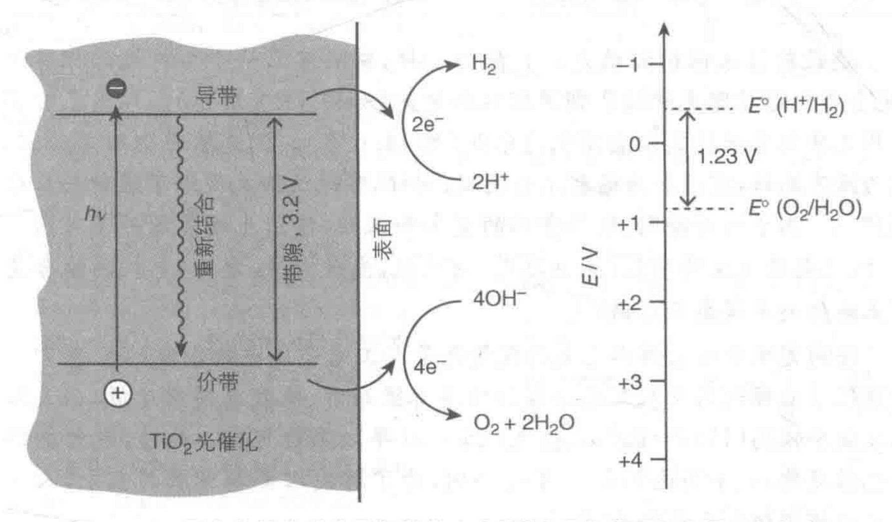



**图 11.16 固态光催化致水裂解的基本步骤[半导体表面包含用于氧化水(如 $RuO_2$ 纳米颗粒)和还原水(如 Pt 纳米颗粒)的催化剂]**

图 11.16 是照射 $TiO_2$ 半导体光催化剂来裂解水的基本原理[41,42]。电子和空穴迁移到半导体表面，积累的电荷使多电子氧化还原过程发生，并将水分解为氢和氧。通常这个过程是由半导体表面的水氧化(如 $RuO_2$ 纳米颗粒)和水还原(如 Pt 纳米颗粒)催化剂镀层完成的。

在 pH=7 时，当导带底比 $H^+/H_2$ 还原电位(－0.41 V，pH=7，相对标准氢电极)具有更负的电位时，发生生成氢气的还原反应，当价带顶比 $H_2O/O_2$ 氧化电位

(+0.82 V,pH=7,相对标准氢电极)具有更正的电位时,生成氧气的氧化反应发生。在该条件下的激发可以将水裂解,因为光子激发能($TiO_2$ 的能隙为 3.2 eV)高于水裂解所需的热力学能 1.23 eV。应当指出,通过光伏系统与电化学电池的结合,可以用太阳能将水裂解(见专栏 11.4)。也可以通过结合电化学电池,由光伏系统利用太阳能制氢(见专栏 11.4)。

通过照射 $TiO_2$ 来裂解水的开创性实验是在 1972 年进行的[43]。$TiO_2$ 的能隙对应的阈值为 390 nm,意味着可见光,即阳光几乎是无用的。

有几百种半导体体系被研发出来,包括使用掺杂剂改变能隙及在表面使用助催化剂来促进反应[44]。科学家也尝试过两步光致激发[45],以及二氧化碳还原[46]。在许多情况下,实验需要在牺牲还原剂或氧化剂的前提下来测试半导体的稳定性,以此优化氢气和氧气分别释放的过程。目前,所有通过照射半导体来裂解水的最大量子产率都只占很小的百分比。组成、结构、粒径、缺陷密度以及表层结构等因素的影响还未完全被阐明。16.11 节描述了一些关于这方面研究的近期发展。

304

**专栏 11.4: 人工光合成与光伏的竞争**

建设能源未来的秘诀是以自然为榜样,需要建立一个可持续的循环体系(光合成),通过阳光来回收利用消耗的资源(如图 11.3 所示)。人类已经实现了用光伏电池来将太阳能转化为电能(见 14.6 节)。但是燃料仍旧是必需的,因为没有燃料,空运和海运就不能实现;同样,陆地运输也促进了燃料而非电能的消耗。由于一些原因,例如食物的竞争和低效,使用生物能源并不可行。据估计,比起使用生物质能/生物燃料/内燃机,光伏电池/电池/电机的结合使可用土地的效率提高 600 倍[47]。

使用光伏电池电解水生成的氢气也是人工光合成电池制氢的基准[48]。但当前很多被提议用于人工光合成的物质都很昂贵、低效或耐用度低,硅太阳能电池效率较高(15%~20%)、持久(25~30 年)、廉价可靠。此外,水的电解工艺也很成熟,效率高达 80%。无论如何,为了解决人类和环境的需求,人工光合成的研究仍具有生命力[49,50]。

## 参考文献

1. Armaroli, N. and Balzani, V. (2011) *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-powered Future,* Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
2. Ciamician, G. (1912) The photochemistry of the future. *Science,* **36**, 385–394.
3. Barber, J. (2009) Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 185–196.
4. Blankenship, R.E. (2002) *Molecular*

*Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Science, Oxford.

5. McDermott, G., Prince, S.M., Freer, A.A., Hawthornthwaite-Lawless, A.M., Papiz, M.Z., Cogdell, R.J., and Isaacs, N.W. (1995) Crystal-structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, **374**, 517–521.
6. Pullerits, T. and Sundström, V. (1996) Photosynthetic light-harvesting pigment – protein complexes: toward understanding how and why. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 381–389.
7. Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R., and Michel, H. (1985) Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction center of Rhodopseudomonas viridis at 3 Å resolution. *Nature*, **318**, 618–624.
8. McConnell, I., Li, G., and Brudvig, G.W. (2010) Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. *Chem. Biol.*, **17**, 434–447.
9. Hammes-Schiffer, S. (2009) Theory of proton-coupled electron transfer in energy conversion processes. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1881–1889.
10. Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R., and Kamiya, N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature*, **473**, 55–60.
11. Yano, J., Kern, J., Sauer, K., Latimer, M.J., Pushkar, Y., Biesiadka, J., Loll, B., Saenger, W., Messinger, J., Zouni, A. *et al.* (2006) Where water is oxidized to dioxygen: structure of the photosynthetic $Mn_4Ca$ cluster. *Science*, **314**, 821–5.
12. Harvard Forest The Color Change of Leaves, *http://harvardforest.fas.harvard.edu/leaves/pigment* (accessed 23 September 2013).
13. Balzani, V., Moggi, L., Manfrin, M.F., Bolletta, F., and Gleria, M. (1975) Solar energy conversion by water photodissociation. *Science*, **189**, 852–856.
14. Special issue on Energy Conversion and Storage (2012) *ChemSusChem*, **5**, 441–599.
15. Special issue on Solar Fuels (2013) *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2205–2472.
16. Kanan, M.W. and Nocera, D.G. (2008) In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and $Co^{2+}$. *Science*, **321**, 1072–1075.
17. Ceroni, P., Credi, A., Venturi, M., and Balzani, V. (2010) Light-powered molecular devices and machines. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 1561–1573.
18. Campagna, S., Ceroni, P., and Puntoriero, F. (eds) (2012) *Designing Dendrimers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
19. Shao, P. and Bai, M. (2012) Photostable, hydrophilic and functional near infrared quaterrylenediimide-cored dendrimers for biomedical imaging. *Chem. Commun.*, **48**, 9498–9500.
20. Klajnert, B., Peng, L., and Ceña, V. (eds) (2013) *Dendrimers in Biomedical Applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
21. Ceroni, P. (2011) Energy up-conversion by low-power excitation: new applications of an old concept. *Chem. Eur. J.*, **17**, 9560–9564.
22. Balzani, V., Bergamini, G., Ceroni, P., and Marchi, E. (2011) Designing light harvesting antennas by luminescent dendrimers. *New J. Chem.*, **35**, 1944–1954.
23. Wong, W.W.H., Ma, C.-Q., Pisula, W., Mavrinskiy, A., Feng, X., Seyler, H., Jones, D.J., Müllen, K., Bäuerle, P., and Holmes, A.B. (2011) Fluorenyl hexa-peri-hexabenzocoronene-dendritic oligothiophene hybrid materials: synthesis, photophysical properties, self-association behaviour and device performance. *Chem. Eur. J.*, **17**, 5549–5560.
24. Tang, M.-C., Tsang, D.P.-K., Chan, M.M.-Y., Wong, K.M.-C., and Yam, V.W.-W. (2013) Dendritic luminescent Gold(III) complexes for highly efficient solution-processable organic

light-emitting devices. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 446–449.
25. Hwang, S.-H., Moorefield, C.N., and Newkome, G.R. (2008) Dendritic macromolecules for organic light-emitting diodes. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2543–2557.
26. Balzani, V., Ceroni, P., Juris, A., Venturi, M., Campagna, S., Puntoriero, F., and Serroni, S. (2001) Dendrimers based on photoactive metal complexes. Recent advances. *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, 545–572.
27. Li, W.-S. and Aida, T. (2009) Dendrimer porphyrins and phthalocyanines. *Chem. Rev.*, **109**, 6047–6076.
28. Choi, M.-S., Aida, T., Yamazaki, T., and Yamazaki, I. (2001) A large dendritic multiporphyrin array as a mimic of the bacterial light-harvesting antenna complex: molecular design of an efficient energy funnel for visible photons. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3194–3198.
29. Altan Bozdemir, O., Erbas-Cakmak, S., Ekiz, O.O., Dana, A., and Akkaya, E.U. (2011) Towards unimolecular luminescent solar concentrators: bodipy-based dendritic energy-transfer cascade with panchromatic absorption and monochromatized emission. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10907–10912.
30. Iehl, J., Nierengarten, J.-F., Harriman, A., Bura, T., and Ziessel, R. (2012) Artificial light-harvesting arrays: electronic energy migration and trapping on a sphere and between spheres. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 988–998.
31. Uetomo, A., Kozaki, M., Suzuki, S., Yamanaka, K., Ito, O., and Okada, K. (2011) Efficient light-harvesting antenna with a multi-porphyrin cascade. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13276–13279.
32. Kuroda, D.G., Singh, C.P., Peng, Z., and Kleiman, V.D. (2009) Energy flow under control. *Science*, **326**, 263–267.
33. Garg, V., Kodis, G., Chachisvilis, M., Hambourger, M., Moore, A.L., Moore, T.A., and Gust, D. (2011) Conformationally constrained macrocyclic diporphyrin – fullerene artificial photosynthetic reaction center. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2944–2954.
34. Gust, D. and Moore, T.A. (1989) Mimicking photosynthesis. *Science*, **244**, 35–41.
35. Gust, D., Moore, T.A., Moore, A.L., Macpherson, A.N., Lopez, A., DeGraziano, J.M., Gouni, I., Bittersmann, E., and Seely, G.R. (1993) Photoinduced electron and energy transfer in molecular pentads. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11141–11152.
36. Megiatto, J.D., Antoniuk-pablant, A., Sherman, B.D., Kodis, G., and Gervaldo, M. (2012) Mimicking the electron transfer chain in photosystem II with a molecular triad thermodynamically capable of water oxidation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 15578–15583.
37. Kodis, G., Terazono, Y., Liddell, P.A., Andréasson, J., Garg, V., Hambourger, M., Moore, T.A., Moore, A.L., and Gust, D. (2006) Energy and photoinduced electron transfer in a wheel-shaped artificial photosynthetic antenna-reaction center complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1818–1827.
38. Berardi, S., La Ganga, G., Natali, M., Bazzan, I., Puntoriero, F., Sartorel, A., Scandola, F., Campagna, S., and Bonchio, M. (2012) Photocatalytic water oxidation: tuning light-induced electron transfer by molecular $Co_4O_4$ cores. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11104–11107.
39. Li, F., Jiang, Y., Zhang, B., Huang, F., Gao, Y., and Sun, L. (2012) Towards a solar fuel device: light-driven water oxidation catalyzed by a supramolecular assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2417–2420.
40. Sartorel, A., Bonchio, M., Campagna, S., and Scandola, F. (2013) Tetrametallic molecular catalysts for photochemical water oxidation. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2262–2280.
41. Qu, Y. and Duan, X. (2013) Progress,

challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2568–2580.

42. Navarro Yerga, R.M., Álvarez Galván, M.C., del Valle, F., de la Mano, J.A., and Fierro, J.L.G. (2009) Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem*, **2**, 471–485.
43. Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, 37–38.
44. Inoue, Y. (2009) Photocatalytic water splitting by $RuO_2$-loaded metal oxides and nitrides with d0- and d10 -related electronic configurations. *Energy Environ. Sci.*, **2**, 364–386.
45. Hu, S., Xiang, C., Haussener, S., Berger, A.D., and Lewis, N.S. (2013) An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2984–2993.
46. Habisreutinger, S.N., Schmidt-Mende, L., and Stolarczyk, J.K. (2013) Photocatalytic reduction of $CO_2$ on $TiO_2$ and other semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7372–7408.
47. Michel, H. (2012) The nonsense of biofuels. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2516–2518.
48. Blankenship, R.E., Tiede, D.M., Barber, J., Brudvig, G.W., Fleming, G., Ghirardi, M., Gunner, M.R., Junge, W., Kramer, D.M., Melis, A. *et al.* (2011) Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, **332**, 805–809.
49. Faunce, T. A., Lubitz, W., Rutherford, A. W. (Bill), MacFarlane, D., Moore, G. F., Yang, P., Nocera, D. G., Moore, T. A., Gregory, D. H, Fukuzumi, S., *et al.* (2013) Energy and environment policy case for a global project on artificial photosynthesis. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 695–698.
50. Pinaud, B.A., Benck, J.D., Seitz, L.C., Forman, A.J., Chen, Z., Deutsch, T.G., James, B.D., Baum, K.N., Baum, G.N., Ardo, S. *et al.* (2013) Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1983–2002.

307

# 12 实验技术

本章总结了与光化学和光物理研究最为紧密相关的实验技术。标准的光吸收与光发射的技术将会以更多的细节呈现出来，同时重点强调实验中为得到可靠结果而需要注意的事项。其他更为特殊的技术将会简短地加以介绍，主要描述其中的工作原理和应用范围。这些技术的相关文献也在文中列出，可供有兴趣的读者进一步探索。

## 12.1 仪器设备

### 12.1.1 光源

为了得到激发态的电子，一般都需要近紫外（180～400 nm）和可见-红外（400～800 nm）的光谱区的光子，有很多光源能够覆盖这样的光谱范围。

**白炽灯** 白炽灯是最简单的光源，其中电流通过加热钨丝发光。通过改变灯丝温度，白炽灯能够提供从紫外到红外的连续光谱。这类灯源极其价廉，但是紫外线的辐射强度相对比较低（如图 12.1 所示）。除此以外，白炽灯的光束也相对较粗，很难产生极为集中的光束。

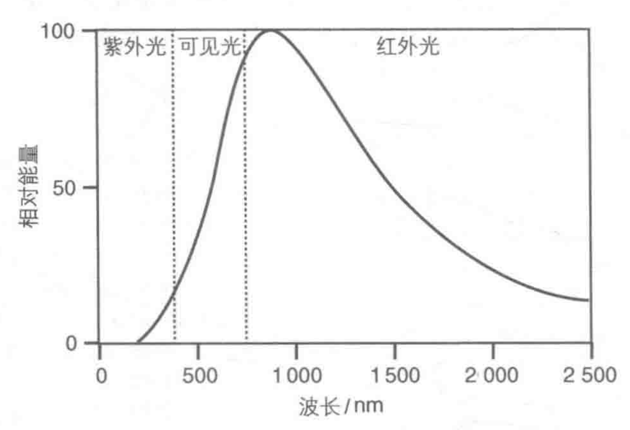



**图 12.1 典型的白炽灯发射光谱**

**弧光灯** 弧光灯是光化学中应用极为普遍的光源。弧光灯的灯泡由两个电极组成，其间充满了一种气体或者混合气体。当电流流过两电极时，气体电离化，并产生电弧。弧光灯发射光谱的范围取决于气体的种类、压强、温度、电弧电流强度等。

低压(约 $10^{-6}$ bar,1 bar$=10^{5}$ Pa,下同)汞灯几乎只产生单一长度的辐射(185 nm和 254 nm)。然而,185 nm 的辐射会被普通石英吸收,因此汞灯就成了提供 254 nm 单一光谱的光源,被应用在很多设备中,如杀菌灯等。 310

中压(1～10 bar)汞灯能够发射多条紫外和可见光区的谱线,只具有很弱的连续发射背景。

高压(大于 20 bar)汞灯。随着气体压强的增加,连续发射背景强度也会增加,因此这类灯源能提供更广的波谱范围,甚至在可见光波段。图 12.2 展示了典型的中压和高压汞灯的光谱。

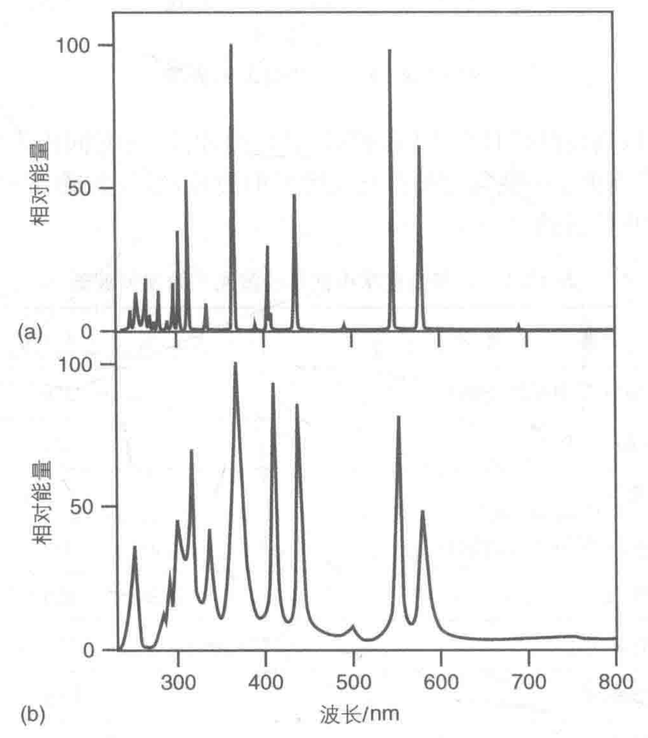



**图 12.2 典型的(a) 中压汞灯和(b) 高压汞灯的发射光谱**

氙灯的工作压强更高(大于 20 bar),发射的高强度连续波长范围跨越了紫外和红外区(如图 12.3 所示)。这类光源主要作为可见光光源使用,也可以用来模拟太阳光辐射。氙灯也可以以脉冲形式应用在时间分辨光谱学研究中。

高压光源的优势在于光只在两电极间极小范围内产生,因此更容易加工成精确的光束。然而,相较于白炽灯而言,高压光源的能量供给更为复杂,所耗费用也较高。同时,中压和高压电弧灯在红外光区域也有很大的发射,导致这些光源需要高效的冷却系统。

**激光光源** 激光光源价格比较昂贵,然而当要求严格单波长、高强度或者偏正光激发时,这类光源就较为合适(参见专栏 12.1)。一般而言,激光光源分为两种:

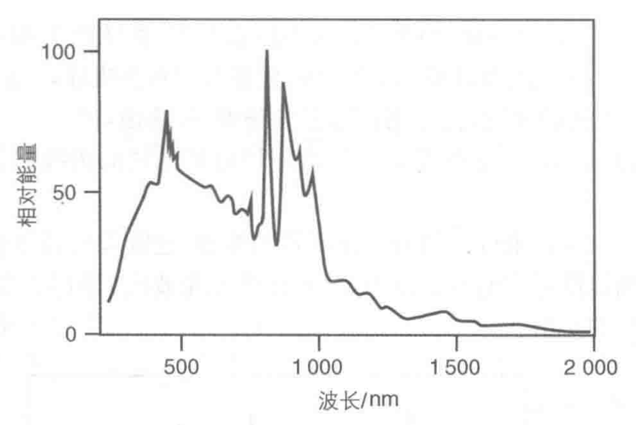



**图 12.3　典型的氙灯发射光谱**

① 连续波(cw)，其特点是具有连续的输出；② 脉冲波，短时间内发射强度极高的辐射。表 12.1 列出了一些常用的激光光源发射波长，参考文献[1～3]则提供了更多的激光光源波长范围。

**表 12.1　几种光化学中使用的激光光源发射波长**

| 激　　光 | λ/nm |
|---|---|
| Nd：YAG(四倍的) | 266 |
| He-Cd | 325 |
| 氮气 | 337.1 |
| Nd：YAG(三倍的) | 355 |
| 氮气 | 428 |
| He-Cd | 441.6 |
| 氩离子 | 488 |
| 氩离子 | 514.5 |
| Nd：YAG(双倍的) | 532 |
| He-Ne | 632.8 |
| GaAlAs | 750 |
| GaAlAs | 780 |
| Nd：YAG | 1 064 |

染料激光的优势在于其发射波长易于改变。在这种设备中，脉冲激光激发溶液中的荧光染料，而实际上的激光波长则可通过选择染料发射光谱中极窄的波长区段调控。现在已经发现了很多能覆盖近紫外和近红外区段的激光染料，然而随

着可调控钛宝石激光的发现,激光染料的重要地位逐渐被取代(见专栏 12.1)。 312

激光光源的强度高,因此需要采取保护措施,防止发生双光子过程(见专栏 3.1)或者其他两个激发态分子之间的反应(如三重态猝灭,见专栏 6.1)。相反地,脉冲激光往往更倾向于引起倍频和其他多光子效应的非线性光学现象[1,4]。

参考文献[2,5,6]提供了对于光源更详细的介绍。

**专栏 12.1: 激光**

激光(laser)这个术语是受激辐射光放大(Light Amplification Stimulated Emission Radiation)的首字母缩写,这个受激辐射的过程正是由一个处于激发态的物质与一个光子作用时发射出光子而引起的(见 3.3.3 节)

$$^{*}\mathrm{A} + h\nu \rightarrow \mathrm{A} + 2h\nu$$

一般而言,激发态$^{*}$A 的浓度相较于基态的物质而言是可以忽略的,$[^{*}\mathrm{A}] \ll [\mathrm{A}]$,因此大部分进入的光子都是被基态物质 A 所吸收的。这种受激辐射的过程需要粒子数翻转的过程,使得$[^{*}\mathrm{A}] > [\mathrm{A}]$,使用不同的激光辐射活性材料,粒子数翻转的方式也不同。

313

激光系统的工作原理如图 12.4 所示,活性材料放置在两个镜面限制的空腔中,一个镜面是全反射的,另一个是半反射的。其中一部分能量用来"汲取",即激发活性物质,从而引起所需的粒子数翻转。一旦达到了翻转的条件,任何由活性物质发射出的光子就能够激发邻近激发态的物质发射。而由于两个镜面的存在,只有沿空腔轴向传播的光子能够在镜面之间来回反射,而这样的过程可以使得光子数不断放大,并雪崩式地产生极窄的平行光束,其中的部分光从半反射镜面透过作为矫正光束。

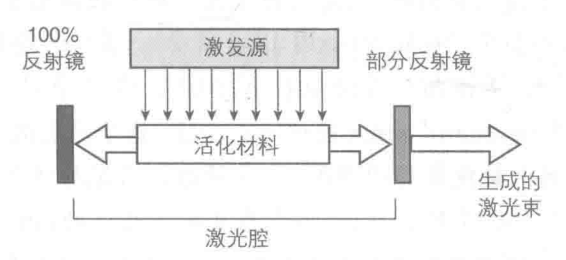



**图 12.4 激光系统的基本构造**

根据活性材料的能级差异,激光一般能粗略地被分为三或四能级体系,以下就举出一些例子。

红宝石激光器最早在 1960 年发明[7],它是基于三能级机理的(如图 12.5 所示)。其中的活性物质是分散在三氧化二铝 $Al_2O_3$ 中的 $Cr^{3+}$ 离子,并被固定在一种玻璃棒中。$Cr^{3+}$ 离子由六个氧原子包围,形成扭曲的八面体配位环境。

为了能够激发其中的 $Cr^{3+}$ 离子，使其从 $^4T_1$ 到达 $^4T_2$ 激发态①，在红宝石棒周围缠绕了一圈闪光灯。这些三重态会由于内部转换或者各系统之间一些导致出现 2E 态的相互作用而迅速衰退，这使得激发态的物质存在周期很短。当 $^2E$ 态的量超过 $^4T_2$ 基态时，$^2E$ 态自发辐射，并引起光束的放大，直到半反射镜出现 694 nm 的高强度光束。

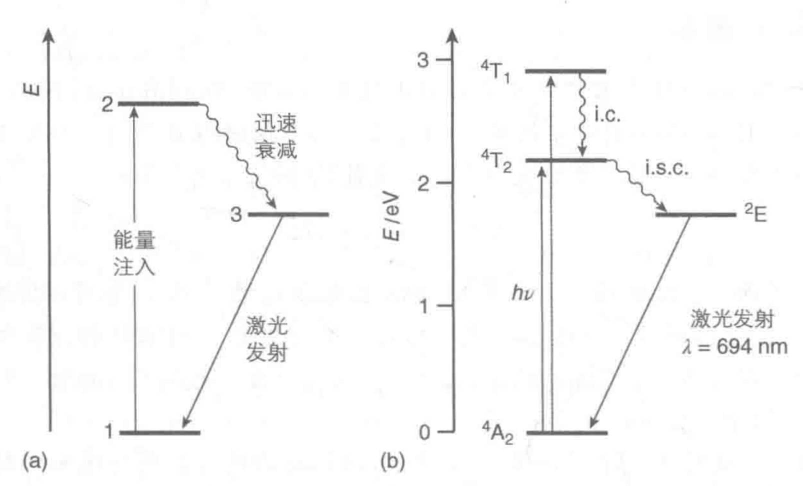



**图 12.5 (a) 三能级激光的示意图；(b) 红宝石激光中 $Cr^{3+}$ 离子能态简图**

在三能级激光系统中一般比较难以做到粒子数翻转，受激发射最终会以基态形式终止。因此，红宝石激光现在已经较少使用了。取而代之的是一些所谓的"准三能级激光"系统，其中的受激辐射会以一些非常接近基态的亚能级终止[4]，其中的一个例子就是光学纤维中的 Yb∶YAG 激光。

四能级系统本质上更高效，这是因为激光发射中较低的能级不是基态，相应的处于低能级的粒子数也较少(如图 12.6 所示)。其中一个很著名的例子就是 Nd∶YAG 激光，活性物质是分散在 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体中的 $Nd^{3+}$ 离子，称为 YAG(Yttrium Aluminum Garnet 的缩写)。$Nd^{3+}$ 离子的能级如图 2.31 所示，Nd∶YAG 激光的大致能级简图如图 12.6 所示。闪光灯将 $Nd^{3+}$ 离子激发到高激发态，并很快弛豫到 $^4F_{3/2}$ 态，这个能态衰减是禁阻的，因此粒子数迅速增长。而从这个能级可以再转变并发出辐射，其中可能性最大的是 $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$，并且能发出 1 064 nm 的激光脉冲。相应地，$^4I_{11/2}$ 能态会快速衰退基态 $^4I_{9/2}$，因此就可以轻易地引起粒子数翻转。Nd∶YAG 激光可以在连续波或脉冲波模式中运作。

315

① 在八面体配合物中，这些状态标注为 $^4T_{1g}$、$^4T_{2g}$(见 2.9.2 节)，在扭曲的环境中下标 g 忽略。

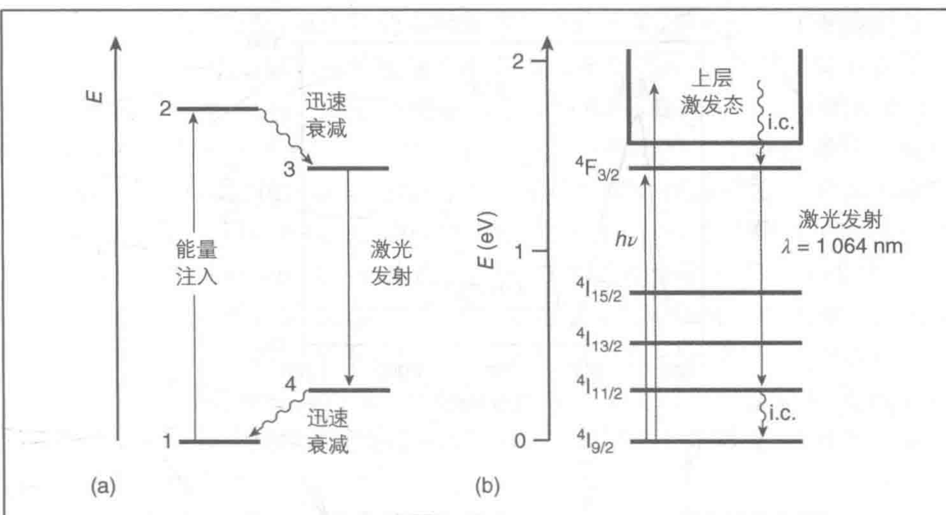



**图 12.6 (a) 四能级激光的示意图;(b) Nd∶YAG 激光的能态简图**

钛宝石激光则是一种广泛使用的可控固态激光,它也可以被归为四能态系统。其中的活性物质是分散在 $Al_2O_3$ 晶体中的 $Ti^{3+}$ 离子,其中的 $Ti^{3+}$ 离子处于扭曲八面体环境中,其 $d^1$ 电子排布使 $Ti^{3+}$ 离子产生了 $^2T_2$ 和 $^2E$ 作为基态和激发态。吸收和发射间存在巨大的 Stokes 位移[如图 12.7(a)所示],这说明了 $^2E$ 态相比基态发生了极强的扭曲(见 3.3.3 节)[如图 12.7(b)所示]。$Ti^{3+}$ 离子的激发往往需要由氩灯或者 Nd∶YAG 激光的倍频进行激发,并产生了上级振动能级 $^2E$ 态。振动弛豫发生后,$^2E$ 态的最低振动能级进行发射。粒子数转换相对而言更容易实现,因为发射后状态回到基态中最高振动能级,并快速弛豫到最低振动能级。鉴于钛宝石激光极宽的发射波谱范围,这类激光能够通过调整达到 650～1 100 nm 的输出范围。

在激光系统中,为了得到特定的脉冲性能,还需要增加其他设备[1,4]。Q 开关(Q-switching)可以用来将脉冲时长缩短到纳秒级别,锁模(Mode-locking)技术能够产生延时仅 5 飞秒的脉冲,而光参量放大仪(Optical parametric amplifier, OPA)则能够利用非线性光学晶体来改变激光发射的波长。

激光发射的辐射非常特殊,其区别于其他光源的主要特点总结如下。

**平行度** 激光光束只能沿着空腔轴向发射,平行的镜面能够保证输出的光束能够极精确地进行瞄准。

**单色性** 激光发射的光子来源于过渡金属中分立的原子或者分子能级。像红宝石和 Nd∶YAG 激光中存在的原子发射本质上都具有极高的单色性。激光染料分子发射的荧光条带一般较宽,但通常而言仅有一部分极窄半峰宽的谱线才能用来做激光光束。

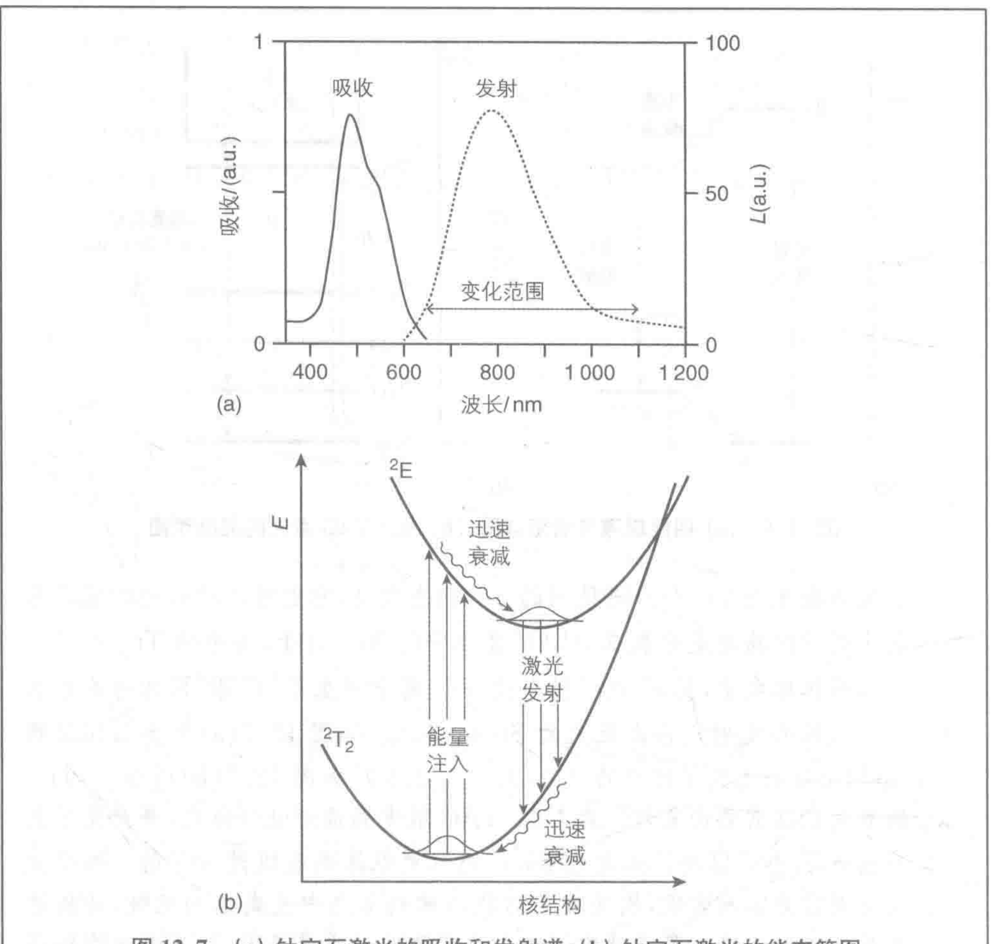



**图 12.7 (a) 钛宝石激光的吸收和发射谱;(b) 钛宝石激光的能态简图**

**时空一致性** 当考虑到光子本身的波性时,受激发射出的光波与激发波的波相相同,且传播方向也一致。因此,激光中存在着激发和发射之间时空上的固定关系,或者也可以简单地总结为:激光中所有光子都是同相传播的。

最后,通常的激光都是线偏振光。

317

### 12.1.2 单色器、滤光片和溶剂

化学物质的光化学反应性有时就是某一辐射波长的函数,因此,光化学实验往往需要依靠单一波长的光辐射进行,而选择单一辐射波长可以通过多种方法进行。

**单色器** 单色器能够将光源发射光谱中一段极窄的波长区段独立出来。当前,大多数单色仪都是基于散射光栅,利用了线性散射的原理,这就意味着角色散与光波波长无关,这样就可以利用分光光度计或分光荧光计来记录光波的线性波长范围。

根据其设计,所有光栅都有有限的工作波长范围,因此,为了能够覆盖整个从远紫外到近红外的波长范围,单色器需要具备可替换的光栅。

需要牢记的一点是，单色器的发射效率与波长无关，且由于存在更高的谐振和杂散光，而单色器也可以同样传输这些不需要的波长范围，操作时就要小心处理。

由于散射原理，更高的谐振动频率是无法消除的，在波长 $\lambda$ 已知的情况下，单色器也能通过 $\lambda/m$ 波长的光（其中 $m$ 为整数）。例如，当一个单色器设置波长为 500 nm，250 nm 的波长也能够通过（如果多色光源中存在该波长）。更高的谐频能够通过带通滤波片（Band-pass Filters）消除，参见下文，如上述情况下就能够利用带通滤波片使得 500 nm 以下的波长无法通过，因此也消除了 250 nm 的波长。

杂散光是通过单色器的光波中除了所需波长外的一种杂散的光波。它包括了来自多种光学因素的散射光和光栅中存在的瑕疵。在光谱成像中，杂散光一般而言都很棘手，尤其是在处理弱发射样品的过程中。如果对单色器的要求很高，就会需要两个甚至更多个连续的单色器，这样的设置能够减少杂散光，但代价就是会降低最终输出光的强度。

参考文献[5,8]中有对单色器的详细介绍。

**滤光片** 滤光片可用来代替单色器，价格低廉，往往用于选择一定的波长范围。图 12.8 介绍了四种最主要的滤光片的光学属性：

(1) 短波截止滤波片，排除给定波长以下的辐射；

(2) 长波截止滤波片，排除给定波长以上的辐射；

(3) 宽波长带通滤波片；

(4) 干涉滤波片，能够选择非常窄的波长区域。

318

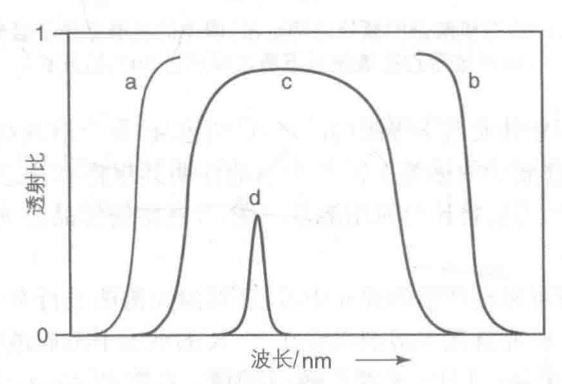



**图 12.8 溶液和玻璃滤波片主要类型的光学属性：(a) 短波截止滤波片；(b) 长波截止滤波片；(c) 宽波长带通滤波片；(d) 干涉滤光片**

玻璃滤波片：上述四种滤波片有很多已经可以在市场上买到。这些滤波片一般由石英或者玻璃制成，可以覆盖从近紫外到近红外的整个波段[2,6]。干涉滤波片非常容易选取极窄的波长区域，这是因为半峰宽（即 50%最高透过比的 $\Delta\lambda$）能够达到 10 nm 以下。这类滤波片往往可以用来选择中压汞灯的单线波。然而，这些滤波片的最大透过比并不高（<50%），而且要求滤光片与光束方向严格垂直，因此，表观最大的波长强度取决于光束与滤波片之间的夹角。

溶液滤波片：溶液滤波片一般存在无机物质，这类滤波片可以是短波截止滤波片或者宽波长带通滤波片[如图 12.8(a)(c)所示]，且在实验室中易于制备。大多数溶液滤波片在参考文献[2,3,5]中有介绍，其中也包括了它们的光学属性。溶液滤波片的吸收谱线需要进行严格检查，因为其中会发生热学和光化学降解。

溶剂也能作为短波截止滤波片。

**溶剂** 当然，在很多光化学实验中，确保溶剂在所选辐射波段处于透明状态尤为重要，否则，样品无法有效地激发。图 12.9 列举了一般有机溶剂在紫外区间的透明范围。

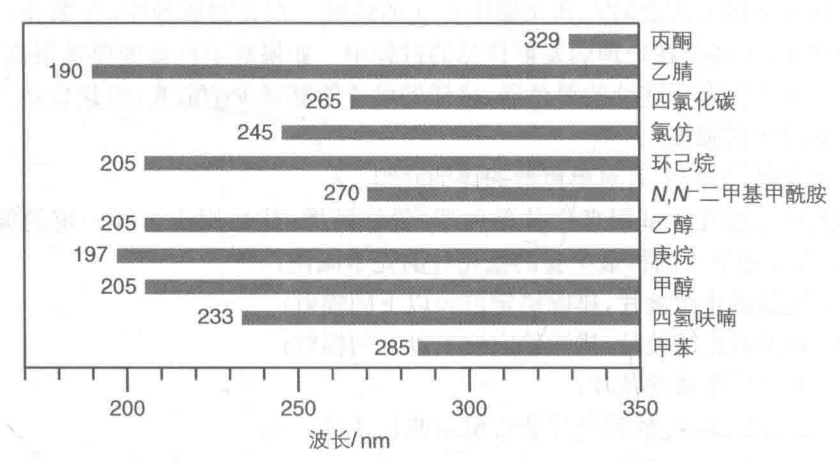



**图 12.9 一般有机溶剂的紫外透明范围(图中的柱形标注了当光程长为 1 cm 时该溶剂在该波长下透过率超过 90%的波长)**

一般需要使用紫外光谱学等级的溶剂，毋庸置疑，所有溶剂都含有一定的杂质或者稳定剂，因此在瓶子的标签上需要明确地注明其规格和注意事项。为了尽量地减少污染的危险，需要将比色皿用溶剂润洗，并在溶解样品之前检测溶剂的吸收与发射光谱。

短寿命的物质可以在严格的媒介中，通过低温光谱法进行有效的检测，从而避免扩散过程。这类研究就需要溶剂能够在 77 K 的低温下形成透明的玻璃状物质，比如可以使用 2-甲基-THF 或者乙醇/异丙醇/乙醚(2∶5∶5)的混合溶液(即 EPA)。还有一种特殊的低温技术是基质分离法，即运用惰性气体(如氩气、氮气等)作为溶剂，将物质分散在其中，形成冻住的基质[9]。

319

其他关于低温研究中涉及的溶剂和混合溶剂请见参考文献[2]。

### 12.1.3 比色皿和辐射设备

大多数光反应都在流动的液体中发生，因此，本节提及的比色皿和辐射设备都会限制在这样的范围内。

原理上，任何能够发生光化学反应，且在该激发辐射波段透明的容器都能应用在光反应的研究中，一般而言，受激样品的大小决定了辐射设备的形式。

决定光反应机理和光物理参数的光化学反应研究一般都会需要近单色光，且一般用小剂量的溶液样品进行测量。因此，分光光度比色皿可以作为反应容器。特别需要注意的是样品的组成成分。如图 12.10 所示，可以用的材料包括各种玻璃或塑料，从透明窗低达 200 nm 的石英，到透明窗达 300 nm 的光学玻璃等，而对于精细的研究，则需要避免使用一次性塑料比色皿。

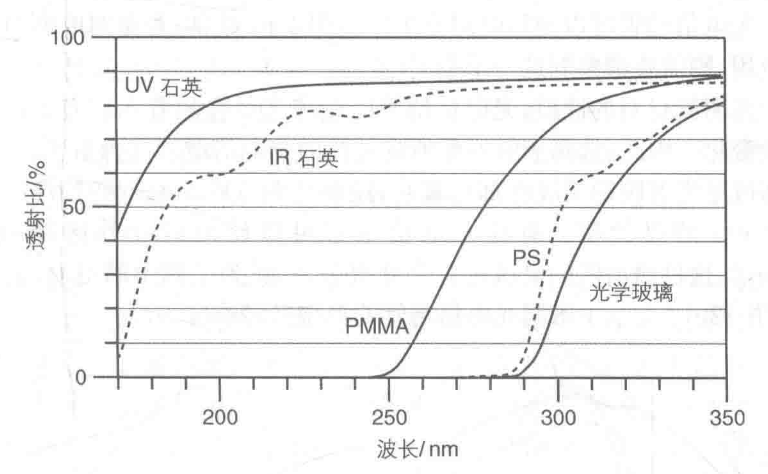



**图 12.10 典型的不同材料制成的商业化比色皿[包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)等]**

需要强调的是，当样品在光路中且表面与光束垂直时，每个面会反射掉 10% 的入射光强，当角度不同时会有更多的反射。为了能够减少光强的损失，需要光源、滤波片、比色皿来准确且精锐地组成光学设备。

320

类似的光化学研究也可以在所谓"旋转木马"的设备上进行，这种设备由反应容器绕着圆柱形的光源围成一圈组成，这保证了各个反应容器能够接收到连续一致的光。

预备光化学反应一般需要对大容量的溶液进行辐射，最简单的一个选择就是用光化学反应器，这种反应器由合适的光学材料如派热克司玻璃(Pyrex)或石英做成，且容器一般为圆柱形的(如图 12.11 所示)。光源在中间，样品溶液围绕着光源，从而避免激发光在边缘部分的损失，溶液滤波片绕着光源，由钢套筒包裹，从而能够有效降温。

321

很多其他反应器的简图请参见参考文献[6]。

太阳光模拟器是提供类似自然太阳光的设备，这种设备可以在室内提供一种可控的光源，从而测试太阳能电池、遮光剂、塑料以及其他材料与设施。

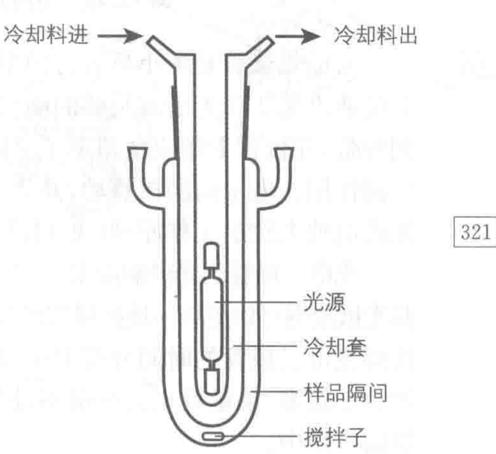



**图 12.11 圆柱状光化学反应器示意图**

### 12.1.4 检测器

光化学最常见的检测器是光电倍增管(PM)。[10]入射光先撞击光阴极,并基于光电效应释放出电子,这些电子经过一系列倍增极,作为电子倍增器,产生雪崩式的电子。当这些电子抵达了阳极,便会产生一个强烈的电流脉冲,进一步放大后再记录。每个入射光子都可以产生出 $10^8$ 个电子,这样就可以方便地检测出单光子的信号。光电倍增管可以使得时间分辨率达到 1 ns 级别,若是对时间分辨率要求更高的应用,则需要考虑到这一限制。

鉴于光阴极材料的性质,光电倍增管的相应光谱会随着入射光子的波长有一定的曲线变化。因此,选择能够匹配所需波段的光电倍增管尤为重要。一般而言,在紫外和可见光波段的灵敏度都比较高,能够达到 600 nm;有些特殊的模型能够达到 800 nm 的灵敏度。有些光电倍增管可以检测近红外区域,波长高达 1 700 nm,但这种倍增管的灵敏度就会低很多,而且为了减少暗电流,需要加入冷却系统,图 12.12 展示了不同光电倍增管的典型光谱响应。

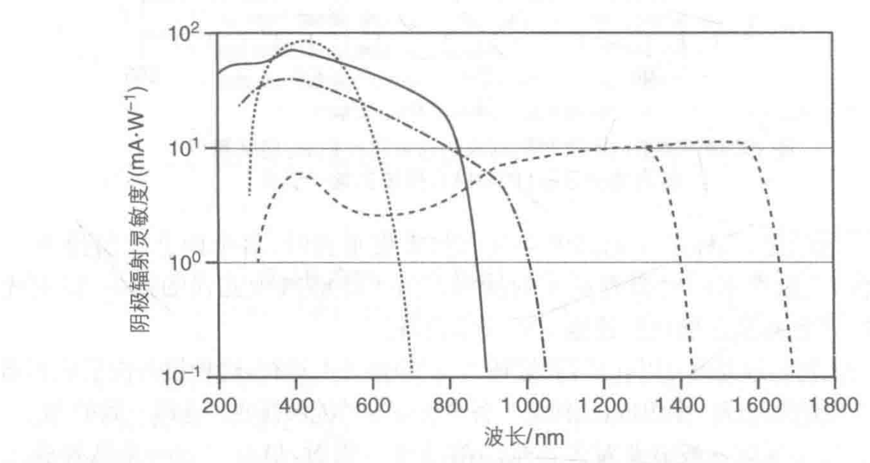



**图 12.12 不同光电倍增管的典型光谱响应曲线**

322

光电二极管是更小且有力的半导体设备[11],在辐射下根据模式的不同会产生电流或电压。当光子或足够的能量击打光电二极管时,半导体的电子从价带激发到导带,在价带上相应地留下了空穴。半导体的能带结构阻碍了电子-空穴之间的电荷作用。电子向阴极移动,并产生了与阴极吸收的光子数成正比的电流,这便是光伏电池大致的工作原理(见 14.6.1 节)。

光电二极管的光谱响应主要取决于半导体材料本身的带宽。就光电倍增管而言,其光谱范围可以更容易地扩展到近红外(硅: 190～1 100 nm,锗: 800～1 800 nm)。最快的光电二极管的时间分辨率可以达到亚纳秒级别,但由于其活性区域比光电倍增管小很多,灵敏度也会低很多,因此,这类设备很少应用在荧光光谱法或时间分辨的应用中。

线性的或者二维光电二极管阵列可以通过电荷耦合装置(CCD)或者互补金属

氧化物半导体(CMO)等技术连接起来,一般可以包含几百万个单元。有些分光光度计已经能够使用 CCD 检测器,并在短至 12 ms 的时间尺度上记录整个紫外-可见光波段的光谱。二维二极管阵列在多种成像设备中应用广泛,其中就包括数码照相机。

图像增强器能够捕捉二维图像。从原理上看,这些设备就像光电倍增管的小型阵列模型[10]。投影在光阴极上的图像能够产生电子,并加速通向一个微通道板(MCP)。这种微通道由成百万紧密连接的小通道组成(直径约 10 μm),每个小通道都可以作为一个二极管光电倍增器。电子抵达图像增强器中的每个小通道中,这样就可以保证输出一个空间维度的图样。每个图像增强器的电子都能产生 $10^4$ 个输出电子,并通过多种方法收集,比如磷光屏。多级的图像增强器可以将一个电子扩大为 $10^8$ 个电子。

图像增强器可以应用在夜视设备中,而且也可以记录短时影像。这可以通过光栅技术改变光阴极和微通道板之间电势来实现:电子从光阴极激发出,并加速通过微通道板(开阈)或者被微通道板(闭阈)反射,最小的阈时间大约是 5 ns。

超高速扫描摄像机是现存的最快的检测器,它可以以时间分辨达 0.2 ps 的速度记录光学变化[12]。当和分光镜结合时,超高速扫描摄像机可以检测随时间变化的光谱变化,实现时间分辨检测。其工作原理如图 12.13 所示,在左边,三个波长不同的衰退脉冲从分光镜出发,当这些光子撞击到光阴极时,与光强成正比的电子随时间成函数释放,这些电子加速冲向微通道板,并穿过两个偏光镜,在竖直方向上产生了高速高压的扫描,并有一定的同步性。通过这种方法,当电子在不同时间通过偏光器时,它们会以不同的角度被散射并以与时间相关的纵坐标到达微通道板,光信号的时间特性可以通过空间特性来体现,这些二维的图像信号可以通过微通道板来展现,且同时具有了光强度的信息。



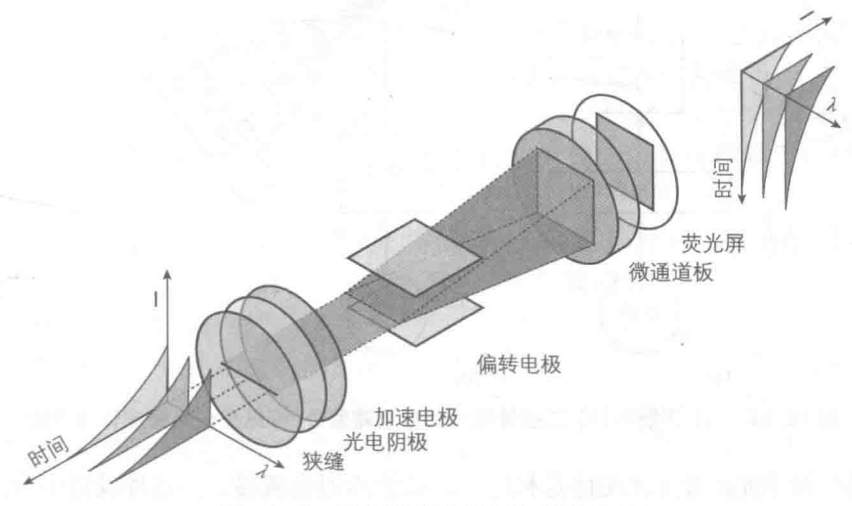



**图 12.13 超高速扫描摄像机的基本原理**

瞬态时间分辨光谱仪的时间精度达到亚皮秒级别，且必须以 12.3.1.2 节中描述的“泵浦-探测”技术来实现。

## 12.2 稳态吸收和发射光谱学

### 12.2.1 吸收光谱学

紫外-可见吸收光谱是当基态物质吸收光子到激发态的过程中电子跃迁的结果。每个化学物质都有其自身的激发态，因此也具有各自特征的吸收光谱（见 3.7 节）。

检查所测样品的吸收光谱尤为重要，它是决定辐射波长的先决条件，因此也是每个光化学研究的首要实验任务，除此以外，吸收光谱还能够为激发态的特性和能级位置提供一定的线索。

324

#### 12.2.1.1 测试设备

紫外-可见光分光光度计几乎存在于每个化学实验室，其种类和价格也有很多选择，并各有优劣，以下就介绍一些最为常见的种类。

**单光路设备**

传统的单光路分光光度计的示意图如图 12.14(a)所示，它主要包括了多波长的光源、检测光波长的单色器、比色皿架和检测设备。这种设备需要利用比色皿架在空白和样品之间转换，从而测量其差异，因此就需要一个稳定的电压供给来避免光源光强的波动。具备了光电倍增管的分光光度计尤其适合光谱中单波长的吸收检测，因此在很多分析或者动力学研究中都有运用。

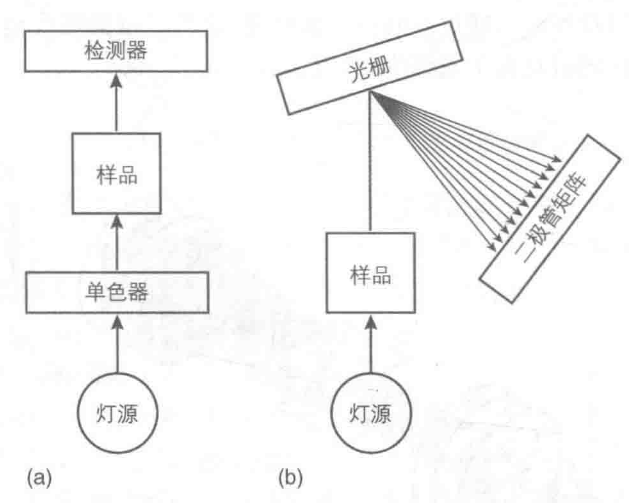



**图 12.14 (a) 传统和(b) 二极管阵列的单光路紫外-可见光分光光度计示意图**

另一种单光路分光光度计是利用了二极管阵列检测器。在这种设备中，样品用多色光进行照射，穿过的光再用光栅分光，到达二极管阵列检测器[如图 12.14(b)所

示]。其中的每个二极管检测光谱中极窄的一段区域，因此就能够在极短的时间内(12 ms)记录完整的紫外可见光谱(如 190～1 100 nm)。这个设备能够检测较快反应中瞬时产生中间体的光谱，在获取谱图的过程中，样品被相对光电倍增管设备中更高强度的光照射。而为了能够减少在分析光到达样品时可能的样品降解，有一个快门能够使得光只有在读谱的过程中通过。

325

**双光路设备**

大多数商业化的分光光度计都是双光路的，分析光在通过单色器后被分为两束，这样就可以同时检测空白和样品。这可以有效地避免光源光强的波动以及检测设备的漂移。双光路分光光度计要求更多的光学设备组成和更为复杂的运行机制，但其在吸收光谱的连续记录中应用更为广泛。

12.2.1.2 定性和定量应用

吸收光谱可以进行定性和定量的分析。从定性的角度来看，在紫外-可见光波段的吸收用处并不大，因为这些波长通常只展示了大波段的一小部分，相比红外或者核磁共振光谱而言，信息量较少。但无论如何，只要其中需检测的化合物光谱已知，吸收光谱就能够检测其是否存在。即使用导数吸收光谱法来解决问题，混合物中不同成分之间的分辨仍然会比较棘手[13]。

利用吸收光谱法进行定量检测是基于朗伯-比尔(Beer - Lambert)定律的(见 1.5 节)。其最简单的形式即 $A=\varepsilon bc$，其中 $A$ 是溶液的吸收值，$\varepsilon$ 是其摩尔吸收系数(单位是 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$)，$b$ 是光程长(单位是 cm)，$c$ 是溶液的浓度(单位是 mol/L)。在实验中需要注意以下几点，朗伯-比尔定律预测了吸收值与光程长、浓度等的线性关系，事实上，这一线性关系只与光程长有关，而随着浓度的上升，吸收值与浓度的关系也逐渐偏离线性。这就说明了朗伯-比尔定律是一个极限定律，只在极稀的溶液中遵守。若考虑其为一个一般的定律，浓度小于 0.01 mol/L 的溶液都可以认为是遵守该定律的，当然其中也会有特例[13]。

仪器上的问题一般也都需要加以考量，虽然要准确定量定律遵守的范围很难，且这一数值也与样品及其特殊的仪器有关，但一般可以将吸收值大于 2～2.5 作为线性区以外，而小于 0.1 的吸收值则可以记为基线误差。一般而言，吸收值为 0.1～0.9 的可以应用在光化学实验和时间分辨(时间间隔为微秒到飞秒级)的光谱研究中。

一般与朗伯-比尔定律偏差极大的情况都可以考虑是由于样品分解、交联或者溶液中发生反应生成了光谱不同的新物质等因素导致的。

12.2.1.3 样品检测

紫外-可见分光光度法的操作范例可以在任何分析相关的文章中找到[13]，除了之前所提到的朗伯-比尔定律的应用范围，还有几个需要注意的部分。

比色皿和溶剂在检测波段需要保证是透明的(见 12.1.2 节和 12.1.3 节)。比色皿需要内外都非常干净，且要避免操作时接触到对光的侧面，因为即使是极其细微的指纹印也会吸收和散射光。由于每个比色皿都会存在一定的光学瑕疵，为了避免

326

再次放置比色皿时方向的不确定性,需要保证比色皿每次朝向相同的方向。最佳的情况是将比色皿留在架子中,每次加入新的样品时用针管润洗和洗涤比色皿。

样品需要在溶液里充分地溶解,不能留下任何悬浮颗粒或者不纯的杂质,否则会散射光并导致虚假的吸收值。

样品在溶液中的稳定性需要在一定合适的时间间隔中进行检查,一般可以再次扫描其吸收波谱。

## 12.2.2 发射光谱

物质在激发态能够发射光(见 3.3 节和 3.7 节),因此发射光谱可以提供关于激发态性质的信息,且可以用来进行定性和定量分析。的确,发射光谱的灵敏性极高,且在很宽的浓度范围内都能保证线性响应,因此发射光谱也是检测溶液中化学物质最为万能和灵敏的方法。

一般涉及稳态发光的实验都在荧光分光光度计中进行(参见下文)。以下的章节具体阐明了在类似仪器中可以进行的测量种类,以及对采集的数据阐释过程中需要注意的事项。的确,发射光谱的测量相比基态吸收光谱的测量而言复杂很多[8,14,15]。首先,当吸收分光光度计产生能够体现物理量度(光吸收)的电信号时,这些数值能够用绝对的量度进行表示;而对于单光路发射光谱而言,其发射强度往往是以相对值呈现出来的。除此以外,测量过程会受到样品本身和仪器的一些因素的影响(比如激发源的强度、仪器的光学因素、信号的放大等),因此会产生一个需要校正的失真光谱。这些因素可能会导致一些细微的假信号,比如在光谱中产生虚假的发射波段。而由于发光强度与样品浓度相关,就需要对发射值进行适当的校正,并对定量应用多加小心。

### 12.2.2.1 仪器设备

稳态发光检测最常见的就在荧光光度计中进行,其示意图如图 12.15 所示。光源一般都是氙灯(如图 12.3 所示),其连续波长达 250～1 000 nm。当今可见的

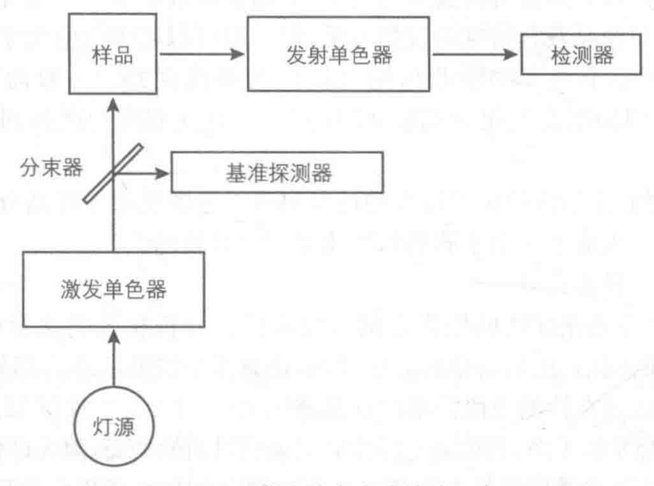



图 12.15 荧光分光光度计的示意图

仪器设备包括了利用连续光谱和脉冲光源的类型，其中后者可以记录时间分辨的光谱，且往往是用来将磷光光谱与荧光光谱分离，它也可以用来检测时间间隔为 10 μs 到 100 s 的寿命(见 12.3.2.2 节)。 327

激发光单色器是用来选择对样品激发的合适波长的，发射光单色器则是用来选择检测器所检测的发射光波长。

发射光最常见的检测方法是在入射激发光光路转 90°的地方检测样品中心发射的光，这可以最大限度地减少激发光进入检测器[如图 12.16(a)所示]。这一设置对于稀溶液非常有效，但对于高光学浓度或者极浑浊样品则不适用。的确，在这种情况下，所有激发光都会被样品外层吸收或者散射，只有极少量的激发光能够到达检测器的中心区域。

对于极浓的溶液或者固体样品，可以用一种所谓的正对面的安排，将样品表面与激发光之间的夹角设置为 30°[如图 12.16(b)所示]。一般需要避免使用 45°角，防止有部分激发光是被样品反射到达检测器的。 328

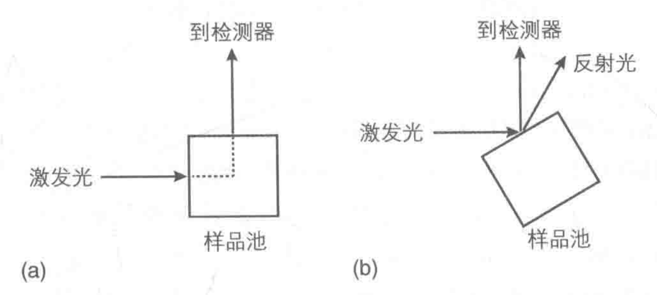



**图 12.16 对(a) 稀释溶液、(b) 光学高密度溶液或者固体样品检测发射装置的几何位置安排**

大多数荧光光度计都是利用了光电倍增管检测器(见 12.1.4 节)，为了能够对应所需要的波段范围，需要谨慎地选择检测器，尤其是对于红光(λ>600 nm)。

现代仪器设备还装备了一个参照检测器来检测激发光束，这样就可以自动地根据光电倍增管的信号调整光强度。

12.2.2.2 发射光谱

发射光谱可以提供关于激发态的特性和能量属性的信息(见 3.3.3 节)，由于不同种类的样品具有特征性的发射光谱，且这一发射强度与样品的浓度有关(见下文)，因此发射光谱可以在定性和定量分析中应用。在发射光谱测试前，需要保证所测样品的光谱已知。而为了记录发射光谱，激发光单色器可以设置在样品的吸收波长范围内(且一般是最后一个吸收波段)，并将发射光单色器设置成扫描相对激发波长更低能量的光谱范围。

**发射光谱的校正**

以上得到的发射光谱是“未校正的”，因此不能直接与同一样品在不同仪器中检测所得到的光谱进行直接的比对。的确，即使仪器设备能够自动地根据光源光

强的波动进行校正，仍然有两个因素需要加以考量：发射光单色器的透过效率和检测器的光响应都是与波长有关的。如果没有进行合适的校正，同一样品在不同设备上的波谱中可能最大发射波长位置都不相同，也因此会影响整体波谱的形状。当检测器响应与波长成函数相关时，这一差别就会更为明显。

对发射光谱的校正中最精确的体系需要有一个校正好的光源，其波谱输出由制造商校正确定。把这一校正好的光源直接用在检测体系中（包括单色器和检测器），得到校正光源的发射输出，再从已知光谱输出中减去这一部分，这样得到的校正曲线再用未校正的光谱相乘，从而得到相应的校正光谱。

另一个简单且较为可靠的方法是通过已知标准化合物做出发射光谱，再由此校正，得到校正光谱，其中主要的标准物和它们的校正光谱（300～940 nm）见参考文献[8]。

有时，合适的校准曲线可以通过仪器的软件进行计算得到，然而需要记住的是，其应用仅仅局限于原装的光电倍增管中。随着使用次数的上升，其校准曲线的可信性也进一步降低，且无法用在不同的光电倍增管模型上。

329

12.2.2.3 激发光谱

在检测激发光谱之前，样品的发射光谱需要是已知的。激发光谱可以通过固定发射单色器的波长为样品发射波段中的一个（通常用最大发射的波长），再用激发光单色器扫描波长范围来得到相应的样品吸收光谱。几乎可以确定的是，激发导致粒子数较多的最高激发态以一个统一的效率转变为最低发射激发态[卡莎规则（Kasha Rule），见 3.3.3 节]。因此，只要满足以下条件，激发光谱的形状与样品吸收光谱就几乎一致。第一，测量过程需要在很稀的溶液中进行（在全波段保持 $A<0.1$），因为只有这样，发射光谱的强度才与激发波长的吸收成正比（见 12.2.2.5 节）；第二，光谱需要被合理地校正（见下文）。

从分析的角度来看，即使样品在溶液中的浓度过低，无法得到正常的吸收光谱，一般也可以通过记录激发光谱来检测吸收光谱。激发光谱同时也是分析混合物的很重要的一种方法。在这种情况下，如果能量转化过程并没有发生，吸收光谱也可以与获得的激发光谱关联。相应地，如果一个单一样品的激发光谱不匹配其吸收光谱，最有可能发生的情况就是样品被污染。

**激发光谱的校正**

激发源强度和激发单色器的透过效率都与波长相关，因此也需要对激发光谱进行校正。当前的荧光光谱一般都可以自动地对这两个仪器因素进行校正，另外还会需要一个量子计数器。

至今最为有名的量子计数器是罗丹明 B（Rhodamine B），它在高浓度的乙二醇（$3\ g\cdot L^{-1}$）中能够吸收所有 220～600 nm 的入射光，而且具有极高的与波长无关的发射量子产率（$\Phi\approx1$）。其他量子计数器在参考文献[8]中有所列举。整个激发仪器系统（灯和单色器）的光谱数据可以通过扫描量子计数器浓溶液的激发光谱来得到。所测样品的激发光谱可以通过减去仪器的数据来校正。

12.2.2.4 乱真谱带

记录发射和激发光谱过程中一个经常出现的误差来源是乱真谱带，在样品发光很弱且信号被放大的过程中频发。图 12.17 是对这种误差的示例。真实的 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 为虚线，其他谱带的来源可能有以下几种：① 瑞利(Rayleigh)和/或丁铎尔(Tyndall)谱带，② 拉曼(Raman)谱带，③ 谐波响应(见下文)。

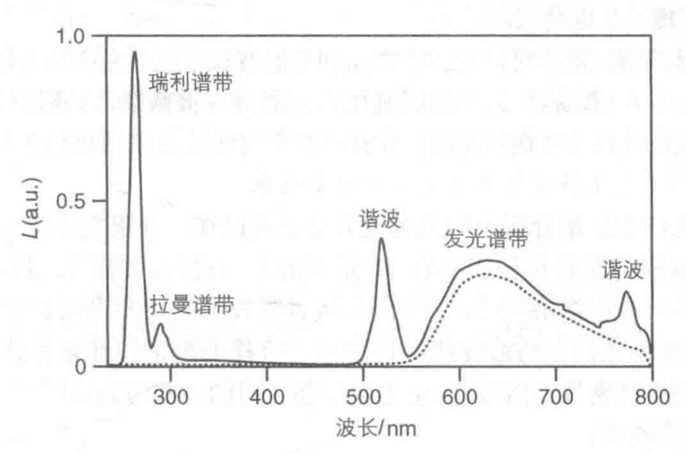



**图 12.17 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 稀溶液的扫描发射谱图(实线为无发射光单色器且激发波长为 260 nm，虚线为有截止滤波器且激发波长为 385 nm)**[16]

瑞利和丁铎尔谱带是由于激发光并不只是简单地被样品吸收或者透过，其中还有向各个方向的散射，这一散射的来源可能是样品本身(溶液和溶剂)、空气-壁之间的界面、壁-溶液之间的界面(瑞利散射)或者少量悬浮颗粒(丁铎尔散射)。这些谱带很容易被识别，它们的波长与激发波长相同。

然而，不幸的是，散射光总是会在仪器需要较高强度的信号且溶液本身的浓度很低或其量子产率很小的情况下出现，而若激发波长和发射波长相差不多时则尤为麻烦。如果可行的话，固定发射波长而将激发波长移到更短波长，或者固定激发波长而将发射波长向更长波长移动。一般也会建议使用合适的滤光片(见下文)。

拉曼谱带相比瑞利/丁铎尔谱带而言较弱，且是由于溶剂样品的振动能级与入射激发光光子之间相互作用引起的，溶剂分子的贡献则相对更小。

在发射光谱中，拉曼谱带会替代激发波长红移的波段，其量度与溶剂性质相关，其总能量(而不是波长)是一个定值。所有含有 C—H 或者 O—H 键的分子都分别会在 2 800 $cm^{-1}$ 和 3 400 $cm^{-1}$ 左右有拉曼谱带的存在。拉曼谱带能够通过单独检测溶剂的发射光谱观察到，或者改变激发波长，拉曼谱带也会相应地移动，而真正发射谱带则不变。

拉曼谱带也会在激发光谱中显现，这是由于激发和发射波长与溶剂本身的特征能级有关。正如上文阐释瑞利/丁铎尔谱带中提及的，若可行的话，激发波长应向更短波长移动，或者发射波长向更长波长移动。

谐波响应是基于激发光不可避免地被样品散射导致的，或在光栅使用过程中

导致的(见 12.1.2 节)。谐波响应会出现在激发波长所有整数倍的波长值，图 12.17 阐释了一个发射波谱扫描的例子。这一例子中激发波长在 260 nm，且在各
331
个方向都有散射。当发射光单色器所取波段到达 520 nm 时，单色器同样也能让半波长的光通过，因此就产生了激发波长的谐波响应，下一个谐波响应波长在 780 nm。如图 12.17 所示，谐波响应谱带相比瑞利散射而言强度更低，而随着谐波次数的增加，其强度也会减弱。

散射和谐波响应谱带可以通过在样品和发射波长单色器之间加入短波长截止滤波器(见 12.1.2 节)来消除，为了能够避免真实的谱带被截断，需要选择正确的滤波器，事实上，截止波长需要在激发波长和样品的发射波长之间(如图 12.17 所示)。

12.2.2.5 *发光强度与浓度之间的定量关系*

发光光度法在定量分析中的关键优势是它可以在一个很宽的浓度范围中具有线性响应。这样的测量往往需要在 90°垂直的方向进行，如图 12.16(a)所示。然而，需要注意，只有在溶液吸收小于 0.05(或者吸收小于 0.1，若可以容忍 10%的误差)时能够保证发光强度与浓度成线性关系。这样的溶剂往往被称作光学稀释的溶剂。当使用更高密度的溶液时，由于数学和几何的一些因素，线性性质会逐渐减少，这便是内滤效应。

其中的数学因素是由样品发光强度与溶液浓度相关引起的，见式(12.1)，

$$I_{em} = \Phi I_{abs} = \Phi I_0 (1 - 10^{-A}) \tag{12.1}$$

其中 $I_{em}$ 是检测发射强度，$I_{abs}$ 是被样品吸收的光子数，$I_0$ 是激发光光强度，$\Phi$ 是样品的发射量子产率，且 $A(=\varepsilon cl)$是溶液对激发波长的吸收。

332
方程的指数项说明一般发射强度与吸收之间的关系并不是线性的，然而这一指数项可以被扩展到其他范围，当 $A<0.05$ 时所有项(除了第一项)可以被忽略，从而将方程式简化为 $I_{em}=\Phi I_0 \times 2.303A$，其误差较小(0.13%)。只有在这些条件下能够使发射光强与吸收波长成线性相关。这也是为什么在很低吸收的溶液中需要对物质的激发光谱进行记录(见 12.2.2.3 节)。

溶液吸收越大，几何因素的影响也越大。以下是两个需要考虑的方面。

(1) 在激发波长处的溶液吸收。当溶液处于光学稀释的情况下时($A<0.1$)，一般都是沿着光路的活性分子被激发到激发态，在这种条件下，式(12.1)仍然成立且不存在几何因素。而当吸收值很高的时候情况就大不一样了：大多数的光被最先接触的几厘米溶液吸收(和发射)，这部分的发射并不能被检测器检测到。这样，有部分信号仅仅是由于几何上的因素就消失了，且这和使用的仪器紧密相关。需要强调的一点是这一现象与溶液的总吸收有关，其中也包括与发光同时存在的吸收光物质。

(2) 在发射波长处的溶液吸收。当吸收和发射波长之间的 Stokes 位移较小时，吸收和发射谱带之间就会有部分的重叠。因此，发射光就会在到达检测器之前被溶液重新吸收，导致有部分信号缺失。显然，这种效应会随着发射波长处吸收的增加，导致这种现象加剧，因而需要一些特殊几何结构的仪器。

总而言之，使用光学上稀释的溶液是最佳的解决定量分析的方法。如果无法做到这一点，就需要设想一些特殊的操作流程来考虑这些数学和几何上的因素。然而，这些校正后的数据在使用时也需要多加注意，尤其是当校正的程度与结果相关的时候，而误差往往很难估算，且有时会很大。

12.2.2.6 斯顿-伏尔莫(Stern - Volmer)发光猝灭

在流动的溶液中，拥有较长寿命的激发态*A与其他物质B碰撞的可能性很大，这就有可能导致猝灭的效应，以二阶动力学机制释放*A的能量。如果*A是发光物质，就可以很方便地把*A作为B浓度的函数进行研究。从这一角度来看，Stern - Volmer方程就可以用来计算猝灭过程的速度 $k_q$：

333

$$\frac{\tau^0}{\tau}=1+\tau^0 k_q[\mathrm{B}] \tag{12.2}$$

在合适的实验条件下，$\tau^0/\tau$ 可以用发射强度比 $I^0/I$ 来代替，其中 $I^0$ 是*A在无B存在的条件下的发射强度，$I$ 是在猝灭剂B存在时的发射强度：

$$\frac{I^0}{I}=1+\tau^0 k_q[\mathrm{B}] \tag{12.3}$$

通过这种方法，$k_q$ 的测量可以简单地通过荧光光度计测量某一波长的发射强度实现(一般都取用发射最大值)，并在溶液A中加入梯度上升的猝灭剂B。这种猝灭实验相对比较直接，但同时也需要注意避免一些可能的误差，如以下几点。

所有溶液需要在同样的仪器条件(激发和发射波长、狭缝宽度、光电倍增管电压等)下进行测量，激发和发射波长需要选择能够避开猝灭剂吸收的波段，如果无法做到这一点，也需要对强度数据进行适当的校正，原因见12.2.2.5节，需要注意的是，如果使用 $\tau^0/\tau$ 作为测量数据，则不需要校正。

虽然A的含量对 $I^0/I$ 并没有影响，但其浓度还是应该选择使吸收值在0.3～1，因为这种条件下大多数荧光分光光度计都能给出最强的信号。而若考虑猝灭剂本身，如果B是带电物质，则需要在所有溶液中保证恒定的离子强度。

最后，随着猝灭剂的浓度逐渐上升，*A的剩余发射强度会非常弱，这样的情况下，背景发射、散射光或拉曼和瑞利谱带会严重影响强度值的测定。

以上的实验要求同样适用于猝灭过程中会引起敏化效应的实验中，在这种条件下，这一过程还需要测量*B的发光效应，这与式(6.21)的Stern - Volmer方程相关。

12.2.2.7 发射量子产率

发射光量子产率是表征发光激发态非常重要的一个指标(见1.6节)，它的定义如下：

$$\Phi=\frac{\text{激发的光子数}}{\text{吸收的光子数}} \tag{12.4}$$

最简单的计算发光量子产率方法是依靠量子产率已知的标准物来得出的[17]。

334 表 12.2 列出了一些常见的标准物；其他更多的例子请见参考文献[2,8,16,18]。这一方法要求将样品的光谱与参考标准物进行比较，并记录整个波长区域的数据。这两个光谱的波长范围需要一致，且需要将仪器的误差进行校正（见 12.2.2.2 节）。如果对于样品盒参考溶液使用的是同一个激发波长，那么未知的量子产率可以按式(12.5)计算[2,8,17]：

$$\Phi = \Phi_R (S/S_R)(A_R/A)(n^2/n_R^2) \tag{12.5}$$

其中，$\Phi$ 是荧光量子产率，$S$ 是在激发波长下照射的面积，$A$ 是激发波长下的吸收，$n$ 是溶剂的折射系数，下标 R 表明了与参比标准物相关参量。光学稀释的溶液（$A<0.1$）需要避免由数学或几何因素引起的问题（见 12.2.2.5 节）。如果无法用稀释的溶液，则需要用完全匹配的样品和参比溶液，这样，式(12.5)就简化为：

$$\Phi = \Phi_R (S/S_R)(n^2/n_R^2) \tag{12.6}$$

**表 12.2 荧光量子产率测定的参考标准**

| 发射范围/nm | 化 合 物 | 溶 剂 | $\Phi$[a] | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 280～330 | 苯酚 | 水 | 0.14 | [19] |
| 300～400 | 萘 | 乙醇 | 0.21 | [20] |
| 380～580 | 喹啉硫酸盐 | 0.05 mol/L 硫酸 | 0.53 | [21] |
| 480～650 | 荧光素 | 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 | 0.95 | [22] |
| 550～700 | $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ | 水 | 0.042 | [23] |
| 600～900 | $[Os(phen)_3]^{2+}$ | 乙腈 | 0.021 | [24] |

[a] 在无氧溶液室温值；实验误差见具体参考文献。

为了尽可能地减少误差，需要采取一些措施。溶剂的纯度需要事先检查，防止出现乱真谱带。激发波长需要保证在这个范围中吸收谱带尽可能的平，从而避免溶液有吸收、引起误差。具体的实验过程请见参考文献[17,25]，然而即使实验过程非常小心，但对发光的量子产率的测试仍然会有误差，不同实验室得到的数据可能会达到 10%及以上的误差。

335

## 12.3 时间分辨的吸收和发射光谱

### 12.3.1 瞬态吸收光谱

瞬态吸收光谱是用来检测瞬态物质的吸收光谱和动力学行为的方法，其中，瞬态物质指的是具有较短寿命的化学物质，因此若使用需要较长检测时间的经典方法，则无法检测这些物质。瞬态吸收光谱法也被称为闪光光解法，在 1949 年由 Norrish 和 Porter 提出，其核心思路就是使用一个高强度、短时间的光脉冲来扰动体系的平衡，

瞬态物质因此产生。在时间分辨的检测中，激发脉冲的时间长度对时间分辨率影响很大，而且，激发脉冲需要拥有足够的强度使得产生可检测浓度的瞬态物质。

从原理上而言存在两种检测方法：① 单次延迟时间后检测瞬态物质的吸收光谱的光谱模式；② 单个波长下检测样品吸收随时间变化的动力学模式。

闪光光解法是基于闪光灯在微秒级时间长度内的影响。当前可用的有极短脉冲延时的激光光源。下面简单介绍两种经典的瞬态吸收光谱法体系，其中第一种的时间分辨率达到纳秒级别，后一种达到飞秒级别。

12.3.1.1　纳秒精度的瞬态吸收光谱法

纳秒系统能达到的时间范围主要为 $10^{-9}\sim10^{-2}$ s，且能够用来检测寿命小于几纳秒的瞬时物质或中间体物质，检测其在受激后的反应。

图 12.18 显示了经典的纳秒分辨率的检测仪器的示意图。这是基于单光路检测的设计原则，并记录了单波长下发出光强随时间变化的过程（动力学模式）。其时间分辨率由激发光源脉冲的延时决定，一般使用的脉冲光源是延时 5～50 ns 的激光[1,26]，而分析光则使用高压氙灯的发射光谱（200 nm 到近红外区域），其间设置一个闸门来防止分析光在非检测时间进入样品中。

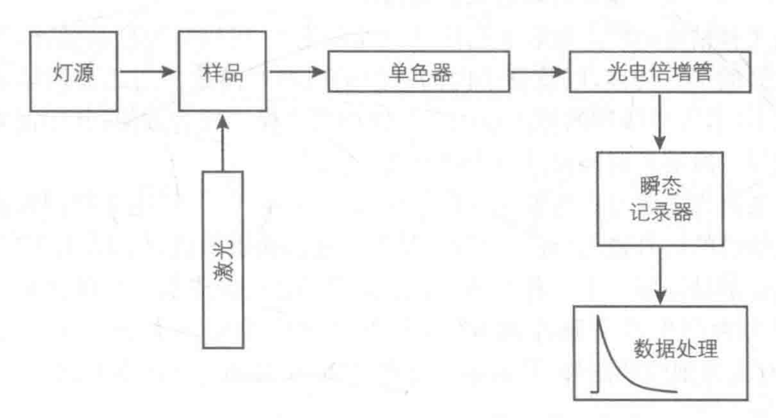



**图 12.18　瞬态吸收测量的纳秒级系统的示意图**

在检测过程中，稳定的光束穿过样品，此时穿过光的光强作为 $I_0$，而在脉冲激发后，其变化值为 $\Delta I(t)$，这些数据需用光电倍增器测量。瞬时吸收值是关于时间的一个函数，因此 $\Delta A(t)$可以使用下式进行计算：

$$\Delta A(t)=-\log_{10}\left[1+\frac{\Delta I(t)}{I_0}\right] \tag{12.7}$$

瞬态吸收可以用激发态在样品 S 中存在的浓度进行计算，而在脉冲激发后，一部分样品 S 被激发成为$^*$S，因此，溶液中在激光脉冲前的吸收值($A_0$)和脉冲后的数值[$A(t)$]计算如下：

336

$$A_0=\varepsilon b[\mathrm{S}]_0 \tag{12.8}$$

$$A(t)=\varepsilon b([\mathrm{S}]_0-[^*\mathrm{S}])+{}^*\varepsilon b[^*\mathrm{S}] \tag{12.9}$$

其中，$\varepsilon$ 和$^*\varepsilon$ 是样品 S 基态和激发态的摩尔吸收系数，如式(12.10)所示，检测的吸收值与激发态$^*$S 的浓度成正比，因此$^*$S 的寿命也能够通过 $\Delta A(t)\sim t$ 的关系图计算得到。

$$\Delta A(t)=A(t)-A_0={}^*\varepsilon b[^*\mathrm{S}]-\varepsilon b[^*\mathrm{S}]=({}^*\varepsilon-\varepsilon)b[^*\mathrm{S}] \tag{12.10}$$

一般而言，检测过程需要在几个不同波长下进行测量，比如每隔 5～10 nm 收集一系列 $\Delta A(t)$在不同波长的数据。因此可以重新构建一个与时间相关的不同波长的光谱，从而研究不同的瞬时吸收和光反应机理的信息。

为了激发和分析光束在同一比色皿上得到有较好的平行重叠性，需要有一些特殊的注意事项。样品在激发波长的吸收需要在 0.3～0.5 的范围之内，从而保证准确度和精度。单个光束的噪声影响非常大，可以选择尽可能地增加分析光束强度，或者利用多个激发脉冲强度的平均。具体的实验细节和仪器设置请见参考文献[3,15,27,28]。

337

12.3.1.2 飞秒精度的瞬态吸收光谱法

当前飞秒精度的瞬态吸收光谱法已经商业化了，可以研究振动弛豫，溶液中的重组，电子、质子的转移，以及分子内的键的形成和解离等。与之前所述的纳秒级别的系统不同，飞秒级别的检测系统一般使用光谱模式较为方便，其中需要在激发脉冲后经过一段延迟时间检测整个吸收光谱。

合适的激光光源可以达到几飞秒级别($1\ \mathrm{fs}=10^{-15}\ \mathrm{s}$)，但电子检测仪器却不能处理如此快速的信号输出(唯一的特例是超高速扫描摄像机，见 12.1.4 节)。因此大多数实验都是需要基于一种称为“泵浦-探测”的特殊技术。其理念是用同样的激光光源作为产生激发脉冲的泵浦，分析光束作为探测方法。这一技术在图 12.19 中有更为细致的阐释，其展示了这种泵浦-探测的飞秒级别光谱法。

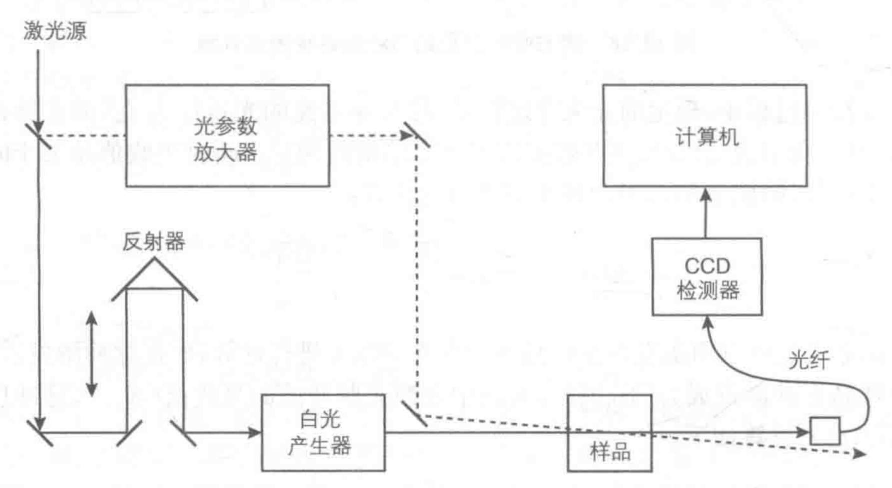



**图 12.19 瞬态吸收测量中泵浦-探测系统的示意图(泵浦光束为虚线，探测光束为实线)**

飞秒级别的光源脉冲，一般都由钛宝石激光产生(见专栏 12.1)，并均分为两个光束。泵浦光束通过 OPA 选择需要的激发波长(如在 320～700 nm)，并照向比色皿进行检测。

探测光首先需要通过一个电脑控制的延迟线，它由可移动的反射镜平台组成，之后聚焦在一个白光产生器(WLG，往往是利用了一个红宝石或者 $CaF_2$ 的晶体平面)。之后连续的白色探测光能够与泵浦光几乎同线地到达样品池，只是由于反射器的存在有一定的延迟。

338

当到达样品池后，泵浦光能够被连接着 CCD 检测器的一种光学纤维收集，这样就能够将受激后的全波长进行测量和收集。为了能够得到最佳的泵浦光与检测光平行性，同时又要防止从样品池通过的泵浦光到达检测体系，就需要特别注意实验细节。

延迟线和 CCD 检测器都是经由电脑控制，且各个延迟线设置下的全自动摄谱都有相应的商业化软件。仪器的最长时间范围受到可移动的平台面积的影响，且在商业化的产品中存在 0～3 ns 或 0～8 ns 的系统。其他技术上的信息和实验过程详见参考文献[29－31]。

### 12.3.2　发射寿命检测方法

大多数寿命检测方法都是基于检测激发态浓度关于时间的函数，这些方法往往被称为"时间-定域测量方法"。激发态的发光一般比起吸收光谱更容易采集。相应地，由于任意时间内发射光子与存在的激发态浓度都成正比，因此这些方法可以直接检测样品发光关于时间的变化。

假设激发态衰减的时间遵守一级动力学，那么发射强度的衰减也遵守一个指数的规律[见式(12.11)]，同时也可以转换为对数形式[见式(12.12)]。

$$I(t)=I_0\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{12.11}$$

$$\ln I(t)=\ln I_0-\frac{t}{\tau} \tag{12.12}$$

在更为复杂的情况下，也可以观测到多级指数或者非指数的衰减，这一情况在 12.3.2.5 节中有详细的介绍，在参考文献[8]中有比较粗略的讨论。除此以外，需要注意寿命与温度也相关，这与所有动力学参量一样。因此，在考虑寿命值的过程中也需要特别指出温度，其中最为普遍的时间-定域方法见章节 12.3.2.1～12.3.2.4。

除了时间-定域法以外，发光寿命也可以通过所谓的频率-定域技术测量。这项技术是在合适的激发强度定下后，研究激发和发射光的相位移，这一相位移的技术在 12.3.2.6 节中有详细的介绍。

#### 12.3.2.1　单光子闪光

单光子闪光在研究有发射物质的寿命时是最普遍的方法。其中最主要的测量纳秒级到毫秒级的寿命的研究仪器与图 12.18 中阐释的大体一致，但其中需要关闭分析光源。激发态*A 是利用单光子的激发辐射产生的，其发射光可以再通过

339

光电倍增管检测，并作为一个时间相关的函数进行研究。激发光源的强度需要足以激发可检测量的激发态物质，且脉冲延时需要比其寿命短。在现代仪器设备中，往往用多次激发后的平均的信号来降低信噪比。寿命比纳秒还要短的物质就需要使用皮秒级别的激光和瞬时检测器[8]。然而，亚纳秒的寿命最主要的检测方法是采用单光子设备(见 12.3.2.4 节)，而飞秒级别的范围则需要使用上转换技术进行测量(见 12.3.2.3 节)。

12.3.2.2 栅式取样

这类设备的构造与之前的大致相同，其示意图如图 12.18 所示。然而，这一测量需要保证不断重复的脉冲源。在激发之后，样品发射的强度在一定的延迟时间 $t_1$ 后进行时长为 $\Delta t$(栅时)的测量，这一时间需要比样品寿命更短。一般而言，需要以同样的延时和栅时进行多次测量，平均后得到较好的信噪比。这一测量之后还要被重复多次，并随着延迟时间的增长而增加栅时，直到全部衰退。将发射强度值设置为延迟时间的一个函数后得到的衰退曲线如图 12.20 所示。

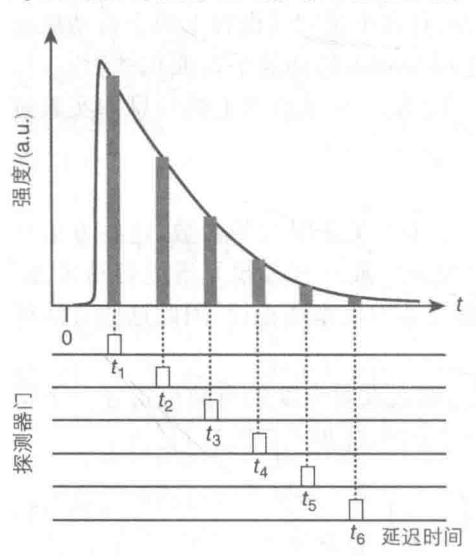



**图 12.20 栅式取样原理(衰减曲线由激发脉冲下的发射强度关于延迟时间的曲线给出)**

栅式取样在多个商业化的发光光度计中都有使用，其激发可以通过脉冲氙灯来实现，这样就可以测量从 10 μs 到 100 s 的寿命。这种发光光度法也可以在时间分辨的光度计上进行，同时也可以通过抑制短寿命物质的发光来轻松地记录长寿命的激发态发射光谱。这样，磷光光谱就可以很轻松地与荧光光谱分离。在医疗诊断中，这些仪器非常适合用于镧系元素的荧光免疫法，详细内容见参考文献[8]。

12.3.2.3 上转换技术

利用这种方法就可以检测飞秒范围的发射寿命[30]。图 12.21 展示了一个基于泵浦-探测方法(见 12.3.1.2 节)的上转换光度计的示意图，它利用了多光子过程[见专栏 3.1，图 3.6(d)]。飞秒激光脉冲的频率为 $\nu_1$，一般使用的是钛宝石激光(见专栏 12.1)，需要透过一个二级谐波发生器(SHG)。然后，需要使用一个二色镜(DM)将光子从 $2\nu_1$ 中分离出 $\nu_1$ 的频率光，用来作为泵浦光束激发样品。之后收集样品在 $\nu_{em}$ 的发射，并将发射光导向非线性晶体(NLC)。$\nu_1$ 波长的探测光束穿过一个延迟线，并同样导向 NLC。这两束光束($\nu_{em}$ 和 $\nu_1$)都被聚焦在 NLC 中的一个小点上，当发射光和探测光都存在的时候，其频率的总和为 $\nu_{up}=\nu_{em}+\nu_1$。这一方法称为上转换，正是因为延迟先使得频率 $\nu_{up}$ 比 $\nu_{em}$ 更高。重复这一测量过程，并用不同延迟时间，就可以得到由探测脉冲延时决定精度的发射信号。

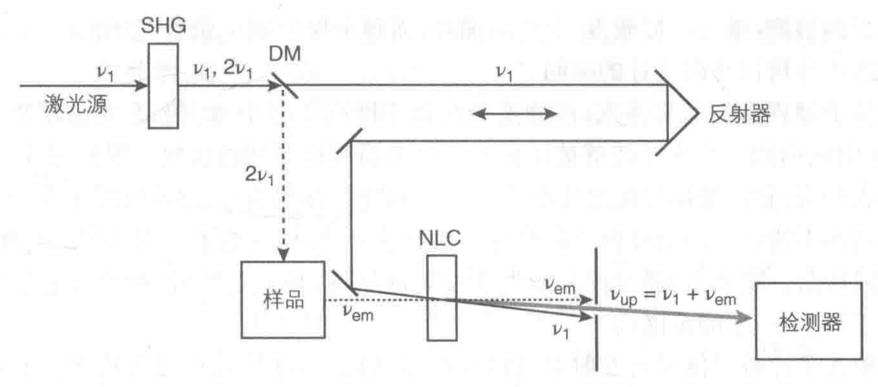



**图 12.21 上转换光度计的简化示意图**

341

### 12.3.2.4 单光子计数方法

这一方法也被称作时间相关的单光子计数法，这是基于使用了高响应值（大于 $10^{12}$）的光电倍增器，这样就可以在单光子的作用下产生可测的信号。单光子计数设备的示意图（如图 12.22 所示）与单脉冲设备非常相似，只是需要更加复杂的信号处理系统。

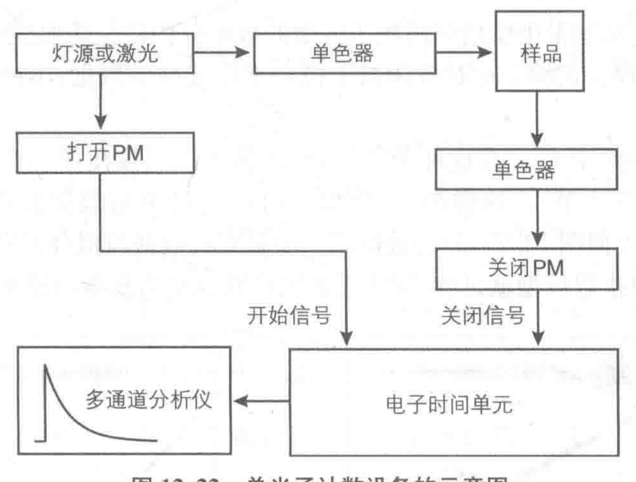



**图 12.22 单光子计数设备的示意图**

激发光源一般都使用其中充有气体（如氮气、氘气或氢气）的低压放电，并产生高重复速度（频率达到 1～100 kHz）、短延时（1～5 ns）、极低强度和高稳定性的光脉冲。相似的脉冲特性也可以在小型激光器中实现。

原理上而言，这种检测方法需要激发-发射的大量循环，每个循环都呈现为：激发后样品中产生了一定量的激发态物质* A，同样的脉冲光也同时通过传统的光电倍增器（打开 PM），这便开始计时，当激发态开始衰减，其光信号到达第二个光电倍增器时（关闭 PM）便获得第一个光子撞击时所引起的激发态衰减之间的时间差，这也是单一光子计数所获得的信号响应，而处于关闭的光电倍增器则等待着下

个光子的检测，继续重复激发-发射的循环，而每个循环则记录着光子的时间差，通过多通道分析仪给出统计的时间。

整个过程重复非常多次，多通道分析器不断收集每个 $\Delta t$ 值，最终就能够给出在 $\Delta t$ 时间内同一个光子能够被停止光电倍增器所检测到的次数。根据统计学，这一图表只有当停/始信号值之比小于等于 0.02 时，即只有当 98%的停止光电倍增器周期都不能够检测到任何由激发样品给出的光子时，才能表示出激发态物质 * A 的衰减寿命。实验中，通过控制激发和发射的狭缝，校正后的停/始之比很容易就在小于等于 0.02 的范围内。

342

单光子计数提供了对发射衰减过程的精确信息，这样就可以分析多重衰减过程。这些非常精确的数据使得数学上对收集到的真实发射衰减的去卷积成为可能，这其中也包括了激发脉冲的贡献。这样，短至几百皮秒的发射寿命也可以很准确地测得。但激发光源的频率使得检测较长的寿命受到了阻碍，这是由于激发态的完全衰减需要在下一次激发脉冲之前发生。通过适当地降低激发光源的频率，就可以检测到长达几十毫秒的发射寿命。

更多关于单光子技术的细节请见参考文献[8,15]。

12.3.2.5 数据分析

在时间-定域测量中所用到的物质寿命的数据分析往往需要软件支持的设备，合适的数据处理方式始于在对数体系下拟合强度衰减的数据，下面论述了两个最为常见的现象。

(1) 衰减为线性的。在这种条件下，往往就可以直接使用一个简单的一级衰减模型(见 12.3.2 节)。这样的话，数据就可以通过单指数拟合进行分析[见式(12.9)]，得到类似图 12.23(a)的数据图。如果实验数据与拟合函数之间的拟合度很高，简单的单指数模型就足够了，也无需尝试其他更为复杂的模型。

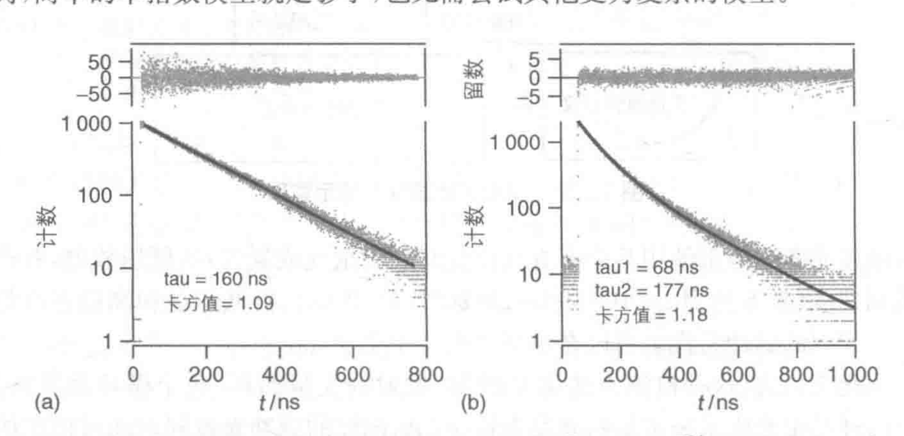



**图 12.23 (a) 典型的单指数衰减(样品为室温下的$[Ru(bpy)_3]^{2+}$在空气气氛乙腈溶液中，激发波长为 355 nm，发射波长为 610 nm)；(b) 典型的双指数衰减(样品为在室温下$[Os(phen)_3]^{2+}$和$[Ru(bpy)_3]^{2+}$在空气气氛乙腈溶液中，激发波长为 355 nm，发射波长为 650 nm)**

(2) 衰减为非线性的，或者单指数拟合并不理想。在这种情况下，就需要考虑更为复杂的模型，并把研究的体系特性加以考虑。本文只介绍了一个例子，其他的细节请见参考文献[8]。一般而言，总发射强度的衰减可用两个指数项加和拟合：

343

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \tag{12.13}$$

其中，$\tau_1$ 和 $\tau_2$ 是寿命值，而 $A_1$ 和 $A_2$ 是 $t=0$ 时它们分别的发射强度(即指数项常数因子)。这两项的物理意义取决于所研究的系统特性。

如果系统中存在两个不同且相互独立的发光物质(样品中可能存在的杂质也需要考虑)，其中 $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 是它们的寿命值，而 $A_1$ 和 $A_2$ 是它们在 $t=0$ 处的发射强度，这样的情况下，决定指数项常数因子的就是两种化合物的发射量子产率、检测波长下的发射强度和物质的浓度。图 12.23(b)阐释了一个相关的例子，这一体系中包括了两个化合物$[Os(phen)_3]^{2+}$和$[Ru(bpy)_3]^{2+}$，其中涉及的单指数函数寿命分别达到 64 ns 和 160 ns。检测到的发光衰退并不能与对数项成线性关系，这就说明单指数拟合模型并不适用。然而双指数模型则拟合得相对更好，实验数据与函数的拟合很好，余项几乎为零。检验数据拟合的方法也可以使用统计参数 $\chi^2$，但是一般而言目测检查就足够了。如图 12.23(b)所示，两个计算出的寿命值为 68 ns 和 177 ns，与单个物质所决定的数据非常相近。

即使是单一的发光也可以用多指数衰减进行拟合。比如，研究的物质可能会在两种(或以上)化学环境中(如不同的溶剂环境等)，因此可以产生寿命不同的物质。一般而言，发光物质的辐射常数与化学环境无关，但在这种情况下，指数项因子就与不同环境中的一部分物质有关了。在生物化学研究中往往需要考虑多指数衰减，这是因为单一生物分子在生物体系中会生成不同的构象异构体。

12.3.2.6 相位移

这一方法可以被归为频率-定域技术。相较于之前提及的闪光激发光源，相位移的技术是基于一个时间上连续、强度上呈正弦的激发光。当这种激发光用来激发发光物质时，在与激发光相同的频率处就可以观察到调变后的发射波。如果样品发射寿命比调变后的一个单一激发波长短的话，发射波谱的强度和相性就会与激发波相同。当发射光的寿命比调变后的一个单一激发波长长的话，样品的发射波谱就会发生相变，且强度降低(如图 12.24 所示)。相位移和强度降低的程度取决于样品本身的寿命，且随着发光寿命的增加而增加。式(12.14)和式(12.15)使得寿命 $\tau$ 与相位移 $\delta$ 和调变程度相关(如图 12.24 所示)。

344

$$\tan\delta = \omega\tau \tag{12.14}$$

$$M = \sqrt{1 + (\omega\tau)^2} \tag{12.15}$$

其中，$\omega$ 是激发光的调变频率。

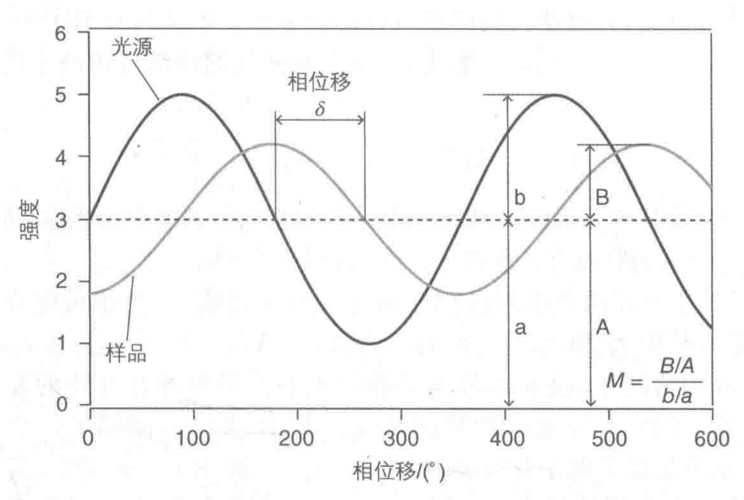



图 12.24 相位移技术原理[调制激发光(黑线)和发光信号(灰线)随着样品的寿命而做相位和强度不同的样品寿命函数，相位移 $\delta$ 和调制度 $M$ 可以用来量化这一区别][15]

为了测量寿命，相位移 $\delta$ 和调变程度 $M$ 需要通过一系列调变频率对激发光进行调变。对于每一个频率值，比较样品信号和光散射溶液的信号(或者使用极快速发射参比，寿命小于 1 ps)。

图 12.25 说明了相位移寿命测量的示意图，其中的点为 $\delta$ 和 $M$ 的实验数据，线为使用最小二乘法分析最佳的单指数衰减拟合曲线。多指数衰减的分析更为复杂，但若衰减时间之间差别大于 20%则可以计算得到。

345

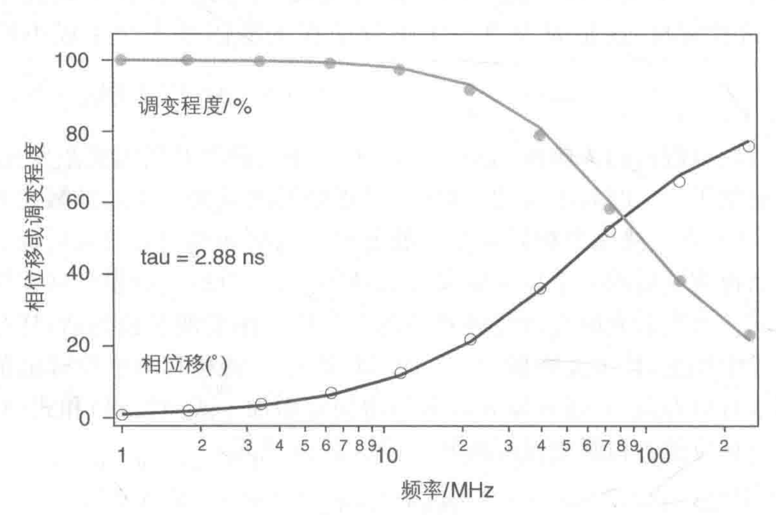



图 12.25 利用相位移方法进行寿命测量的例子(室温下曙红在二氯甲烷溶液中的曲线)[15]

相位移光度计现在已经商品化了，它们的基本设计理念与经典的光度计相同，但需要一个调变设备、一个改装的检测电路和一个可移动的样品托，从而能够交替地测量样品和参比溶液。详细内容请见参考文献[8]。

12.3.2.7 *发光寿命基准物*

有些基准物质能够通过已知的发光寿命来测量检测仪器运转得好坏。一些比较常见的基准物质列在表 12.3 中，更多的例子请见参考文献[2]。

**表 12.3 几个发光寿命测量的标准物**[a]

| 化合物 | 溶 剂 | $\lambda_{em}$/nm | $\tau$/ns | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 玫瑰红 | 甲醇 | 580 | 0.550 | [32] |
| 罗丹明 B | 乙醇 | 600 | 2.85 | [33] |
| 蒽 | 乙醇 | >400 | 5.1 | [33] |
| 萘 | 环己烷 | 320 | 96 | [19] |
| $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ | 水 | 610 | 650 | [34] |
| 联乙酰 | 二氯甲烷 | 518 | $6\times10^5$ | [35] |

[a] 室温，空气气氛；请参照各自误差标准和真实温度值。

基准物质的溶液需要使用最高纯度的物质本身和溶剂进行配置，并需要考虑所有可能出现的猝灭剂(如氧气)，这会影响大于 100 ns 的寿命。

## 12.4 基于偏振光的吸收和发射波谱检测

346

很多光谱法技术都利用了偏振光[36-39]。本文只简单涉及其中极少量常见的、且与光化学内容密切相关的内容：线性二向色性(LD)和发光的各向异性。

### 12.4.1 线性二向色性

LD 光谱法是一种生命科学中常常用来研究相对分子质量大且柔性的分子(如蛋白质和核酸等)的取向的吸收光谱技术。从光化学或光谱学的角度来看，LD 光谱法是一种推测分子矩向量取向(见 3.1 节)的手段。

LD 技术是基于一种化学物质与一线性偏振辐射之间的相互作用[36,38]。这种技术与分子的手性和圆二向光谱(使用的是圆偏振光)无关。它主要依据质子的分子吸收概率与分子特征矩向量和电场辐射向量(在光偏振平面内不断振荡变化)的数积的平方成正比的原理。

如果只考虑单一分子在固定位置的情况，就能很容易地理解这一方法的原理。利用了线性偏振光，吸收的概率就能够达到最大值，此时分子迁移矩与极化方向平行。如果极化方向在此时旋转 90°，吸收概率就会变为零，因为此时的迁移矩与极化方向垂直。在分子的取向已知的情况下，极化方向的变化就能够给出分子框架

本身的迁移矩方向。同样,如果分子中迁移矩方向已知,那么也可以得到分子本身空间取向的信息。

一般而言,这类实验需要使用含有大量分子的样品,这其中需要在某个方向有特殊的取向,从而进行相应的 LD 检测。晶体中可能会出现完整的取向;然而,局部取向也需要是足够的,可以简单地通过将样品在各向异性的透明介质中溶解实现。在一些情况下,各向同性的分子也可以通过施加外加电场产生取向性。当样品被定向后,就能检测其 LD 谱:这种谱图是极化方向与分子取向平行时的辐射吸收($A_{\parallel}$)和与极化方向垂直($A_{\perp}$)时的差值关于波长的函数曲线[见式(12.16)]。

347

在单分子的情况下,如果样品分子的取向已知,就可以得到分子结构的跃迁矩矢量方向,反之亦然。

$$\Delta A_{LD}(\lambda)=A_{\parallel}(\lambda)-A_{\perp}(\lambda) \qquad (12.16)$$

从实验的角度来看,LD 谱可以使用普通的可见-紫外分光光度计,利用线性偏振光获得。当偏光器沿样品曲线旋转 0°～90°,两个吸收值 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 就可以测得了。若需要灵敏度和准确度都更好的结果,就要使用圆二色光谱分光(CD)偏振器,这种设备往往是用来记录 CD 谱的。

关于准备取向化的样品的其他技术,包括记录 LD 谱过程中建议的试验流程,以及相应的数据分析可以在参考文献[36,38]中找到。

**12.4.2 荧光各向异性技术**

荧光各向异性技术[8,38]是一种与 LD 技术相当的发射技术。原理上,荧光各向异性法可以用来研究各种能够引起偶极矩(即与荧光激发态的电子排布相关的)变化的过程。研究的最多的过程是分子转动和能量跃迁的过程,但同时也可以应用到临床或者生物化学的检测和成像的领域[40]。

荧光各向异性的测量是利用线性偏振光激发随机取向样品的过程中,样品会产生极化发射的原理。这一现象可以通过先考虑一个各向同性的溶液来理解(比如其中含有了随机取向的分子),这样的溶液通过冷冻来固定,浓度极小以至于分子间的相互作用能够被忽略。在这一情况下,正如之前所阐述的那样,如果线性偏振辐射照向样品,那么吸收概率会当偏振光与样品的跃迁矩方向平行时最大,而垂直时其为 0。因此,生成激发态的那部分就会相对于激发光的偏振方向有更倾向的取向。而由于溶液的相对刚性,产生的激发态偶极矩又会在某个特殊的方向有取向倾向(一般都与激发波长的偏振方向相反),且产生的发射光也会变为偏振光。刚性溶液中的偏振荧光测量因此就可以提供吸收和发射跃迁矩之间的角位移信息。上一节中提到,这些分子框架中迁移矩的取向可以通过 LD 检测法得到。同时也需要考虑到,荧光的各向异性测量数据的阐释过程可能会因为不同取向跃迁矩的相互重叠而变得更为复杂。

348

一般而言,荧光的各向异性可以通过传统的分光光度计进行测量,并在激发和发射光束分别加入两个偏振器(如图 12.15 所示)。样品可以通过垂直入射的偏振

光激发,再将发射的荧光用发射光偏振器进行分析。分别利用垂直方向上的发射光偏振器测量强度值 $I_{\parallel}$,再利用水平方向的发射光偏振器测量强度值 $I_{\perp}$。样品发射光的极化程度可以通过各向异性 $r$ 进行量化,其定义见式(12.17)。对于稀释的刚性溶液中取向随机的分子,$r$ 的取值为 $+0.4\sim-0.2$[8,37],上下限分别对应吸收和发射跃迁矩在平行和垂直的取向。

$$r=\frac{I_{\parallel}-I_{\perp}}{I_{\parallel}+2I_{\perp}} \tag{12.17}$$

在非刚性稀释溶液中,就需要涉及多个去极化的操作。这些过程可以引起最初生成的随机取向的激发态物质的量的减少,并引起 $r$ 值的减小,这样的过程如下所述。

**能量跃迁** 这一过程可以发生在非有序的固态样品中,或者是在浓度非常高的刚性液体中(见 6.5 节)。当给受体分子有一个相对随机的取向时,对最初生成激发态的取向倾向就消失了。这样的去极化过程在超分子物质中非常常见,其中的给受体分子往往已经连接在一起了。刚性液体中的各向异性测量实验可以在刚性溶液中进行,且 $r$ 值与浓度相关,可以给出 Förster 临界转移距离 $R_0$。

**转动扩散** 在流体溶液中,转动扩散是最重要的去极化过程。小分子在低黏度介质中的转动扩散速率往往要比激发态衰减的速度快,这会导致产生随机取向的激发态,从而完全实现对发射光的去极化。相比而言,生物或者合成大分子(如聚合物等)的转动扩散速度与激发态衰减速率是同一数量级的。时间分辨的各向异性测量(使用短激发脉冲和时间分辨的发射谱取谱)一般可以用在生物蛋白上荧光标记的检测中,从而得到蛋白的转动、尺寸、形状以及刚性信息[8]。

**其他过程** 从实验的角度来看,样品的刚性和浓度不变的情况下,测量的各向异性值可能会因为一些其他琐细的原因导致减少,比如光散射、辐射能量转移(见 6.5 节)、偏振器的未校准导致的误差。

需要更多推荐的实验细节(包括正确的仪器校准方法、相应的数据处理等)可见参考文献[8,36,37]。 349

## 12.5 反应量子产率测量法和显影测量法

### 12.5.1 反应量子产率

任何一个由化学物质受光激发而产生的光化学或者光物理过程都存在一个量子产率 $\Phi$,其定义为在单位时间内发生反应的分解量与总吸收光子量的比值(见 1.6 节)。对于光化学反应,量子产率既可以定义为反应过程中反应物 R 的消耗量,也可以定义为光化学反应中产生的物质 P 的量:

$$\Phi_{\mathrm{R}}=\frac{\text{单位时间内物质 R 的分解量}}{\text{单位时间内 R 的吸收光子量}} \tag{12.18}$$

$$\Phi_P = \frac{\text{单位时间内生成物质 P 的量}}{\text{单位时间内 R 的吸收光子量}} \tag{12.19}$$

其中，在给定光反应中的 $\Phi_P$ 和 $\Phi_R$ 的比值与两个物质的计量比相同。为了避免任何会导致二级反应的可能性，量子产率测量过程需要保证在反应程度小于10%的情况下进行。

基于实验的目的，大多数光反应的常见类型往往都是在液态溶液中用(近似)单波长激发光辐射。在这种条件下，量子产率就可以通过测量反应物 R 或者产物 P 在给定时间间隔中的浓度变化来计算(使用任何分析技术)。因此就需要将各个变量综合到一个方程中：

$$-\frac{dn(R)}{dt} = \Phi \times q_{abs} \tag{12.20}$$

其中，$q_{abs}$ 是吸收的光子流量，即与比色皿接触的光子流 $q_{in}$ 的一部分，往往与时间相关。如果激发辐射只被反应物 R 吸收，那么 $q_{abs}$ 和 $q_{in}$ 之间的关系就满足朗伯-比尔定律：

$$q_{abs} = q_{in} \times (1 - 10^{-A}) \tag{12.21}$$

$$A = \varepsilon[R]l \tag{12.22}$$

其中，$A$ 为溶液的吸收值，$\varepsilon$ 是反应物 R 在激发波长的摩尔吸收系数(单位为 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)，[R]是反应物的摩尔浓度(单位为 $mol^{-1}$)，$l$ 是光在比色皿中经历的光程(单位为 cm)。因此从式(12.20)可以得到：



$$-\frac{dn(R)}{dt} = \Phi \times q_{in} \times (1 - 10^{-A}) \tag{12.23}$$

式(12.23)可以在以下两个限制条件下进行简单的积分。

(1) 当反应物吸收了大多数的入射光(比如当 $A > 2$ 时)，$10^{-A}$ 远小于 1，$q_{abs}$ 近似等于 $q_{in}$，这样的话就可以得到：

$$\Phi \approx ([R]_0 - [R]_t) \times \frac{V \times N_A}{q_{in} \times t} \tag{12.24}$$

其中，$[R]_0$ 和 $[R]_t$ 是反应物在反应开始和结束时的物质的量的浓度，$V$ 是溶液的体积(单位为 L)，$N_A$ 是阿伏伽德罗常数，$t$ 是辐射时间(与 $q_{abs}$ 和 $q_{in}$ 的单位相同)。体积和阿伏伽德罗常数可以将物质的量的浓度转换为分子数(或者离子数)。

(2) 当溶液的吸收值非常小时($A < 0.05$)，$1 - 10^{-A}$ 项就可以近似为 $A \times \ln 10$，式(12.23)就可以转变为：

$$\Phi \approx \ln \frac{[R]_0}{[R]_t} \times \frac{V \times N_A}{2.303 \times q_{in} \times \varepsilon \times l \times t} \tag{12.25}$$

对于中等强度的 $A$ 值，若辐射过程中 $A$ 值的变化很小（小于 10%），那么一般就可以假设反应物 R 所吸收的光量在辐射过程中是一个常数，因此其平均值就可以通过式(12.26)进行计算。在给定时间间隔中的吸收光强 $f$ 可以通过式(12.21)（即 $f=q_{abs}/q_{in}=1-10^{-A}$）给出，因此平均值 $f_m$ 为：

$$f_m=\frac{f_0+f_t}{2}=\frac{(1-10^{-A_0})+(1-10^{-A_t})}{2} \tag{12.26}$$

其中，下标 0 和 $t$ 分别指在辐射过程的开始和结束时的物理量。用了这样的近似后，式(12.27)就可以得到如下的形式：

$$\Phi \approx ([R]_0-[R]_t)\times\frac{V\times N_A}{q_{in}\times t}\times\frac{1}{f_m} \tag{12.27}$$

当光子流的量度为爱因斯坦（光子的物质的量），那么其中的阿伏伽德罗常数就可以在式中被略去。

之前提及的方程式只有当辐射过程是在单波长光或者是通过了足够窄的干涉滤波片缝的光激发的情况下才适用，这样的条件下才能假设反应物在全波段的摩尔吸收常数是一个定值。

### 12.5.2 辐射光值测定

若要测定光化学反应的量子产率[见式(12.18)]，就需要提供入射反应容器的光子数（即上述章节中的 $q_{in}$），利用这一方法可以通过绝对光值测定仪器或者化学光值测定仪器进行测量。

351

绝对的光值测定可以通过光电倍增管、光二极管或者显影剂进行测定，一般都是将能量或者入射的光子用一个可以量化的电信号输出[6,41]。这些设备需要进行精确的校准，因此在化学实验室中鲜少使用。

化学显影测定法利用了参考物质经过已知量子产率的光化学反应。一般而言，这种化合物可以在合适的时间间隔下测量溶解在溶液中的这种物质，在辐射后，使用分析方法来测定参与反应的粒子数。而式(12.18)可以用来计算入射光子数，如果这个已知物的分析与待测样处在相同的实验条件下（如同样的激发光源、同样的滤波片、同一个反应容器、同样的几何因素等），则这一数值可以用来计算量子产率。

所有理想的显影方法都需要满足如下的要求。

- 量子产率相对较高，一般与辐射波长无关（或者至少需要在一个较大的波长间隔进行测量），且与浓度、痕量杂质、温度和氧的存量无关。
- 分析方法需要简单快捷。
- 显影剂需要在热学上稳定存在。
- 显影物质的摩尔吸收常数需要在辐射波长处足够大。
- 光产物需要在光化学上稳定，且在辐射波长处无吸收。

多个显影方法在文献中有所介绍，但其中没有一个能够真正地满足这些要求，接下来我们就简单地介绍一下一个性质极好且应用广泛的显影方法，它的测量范围覆盖了紫外-可见波段。其他相关显影方法的内容请见参考文献[2,3,6,41]。

12.5.2.1 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾

对于达到 500 nm 的紫外-可见波段，$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$的水溶液是最为可靠且实用的显影剂。三草酸合铁(Ⅲ)酸钾最早在 1956 年被发现能够在光激发的条件下分解，反应如下式所示：

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + C_2O_4^- + 2C_2O_4^{2-}$$
$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + C_2O_4^- \rightarrow Fe^{2+} + 2CO_2 + 3C_2O_4^{2-}$$

$Fe^{2+}$离子在辐射过程中产生的量可以通过产生有颜色的三菲啰啉配合物$[Fe(phen)_3]^{2+}$测量(在$\lambda_{max}$=510 nm 处的摩尔吸收系数$\varepsilon$=11 100 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)，这样就可以通过分光光度法进行测量。反应初的复合物不会吸收 510 nm 的光，而$Fe^{3+}$离子也不能够被菲啰啉有效地络合。需要注意的是每个$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$分解过程中都会产生两个$Fe^{2+}$。量子产率与波长无关，表 12.4 列举了一些在 250～460 nm 处推荐的值，若需要详细的取值请见参考文献[2]。

352

表 12.4 在草酸铁显影剂中推荐的$Fe^{2+}$量子产率

| $\lambda$/nm | $\Phi$ ⓐ | $f_{ab}$ ⓑ |
|---|---|---|
| 254 | 1.25 | >0.99 |
| 313 | 1.24 | >0.99 |
| 334 | 1.23 | >0.99 |
| 366 | 1.21 | >0.99 |
| 406 | 1.14 | 0.99 |
| 436 | 1.11 | 0.67 |
| 464 | 0.93ⓒ | ≥0.98ⓒ |

ⓐ 数据来自参考文献[6,42]；
ⓑ 推荐使用 1 cm 光程下的吸收光散射，溶液浓度为 0.012 mol/L；
ⓒ 数据由 0.15 mol/L 溶液得到。

三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的最主要优势就在于其量子产率与温度或者浓度无关，而且这样的显影液可以在黑暗中存在相当长的时间，且显影液也可以在避光处搁置很长的时间。而其最主要的缺点就在于吸收的量较少或者测量在可见光端的量子产率时与波长谱带相关。由于会产生较大的实验误差，就需要使用小于等于 450 nm 的激发光，相关的实验过程请见参考文献[2,15,43]。

12.5.2.2 雷氏酸钾

在水溶液中，$K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$(雷氏酸钾)会发生如下的光水和反应：

$$[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^- + H_2O + h\nu \rightarrow [Cr(H_2O)(NH_3)_2(SCN)_3] + SCN^-$$

这一光反应之后可以通过与硝酸钾中的 Fe(Ⅲ)进行络合来检测产生的 $SCN^-$。

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

这样生成的$[Fe(SCN)]^{2+}$是一种血红色的配合物，且可以通过分光光度法进行简单的测量($\lambda_{max}$=450 nm, ε=4 300 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)。

雷氏酸的光反应在波段 315～750 nm 有广泛的研究[44]。其光量子产率(温度 296 K,pH 值为 5.3～5.5 时,Φ=0.29±0.03)并不随着辐射波长有很大的改变,但是会由于温度和 pH 值的改变而改变,其 pH 值范围需要保证在 5.3～5.5。显影液(约 0.05 mol/L)的吸收一般在 600 nm 处,在更长波长范围内会急剧减小。虽然有些困难,不过有些波谱范围能够达到 735 nm。

由于 $SCN^-$ 的释放也与热有关,因此要计算 450 nm 辐射的吸收就需要保证是在黑暗中的同一个溶液。 353

雷氏酸钾的主要优点在于它的波谱范围很广,因此有利于应用,且量子产率基本恒定,因此至少在波长为 390～600 nm 时,在多色光的辐射源照射下可以使用这一显影化合物。但就它的缺点来看,显影液需要能够在辐射后迅速准备好,而过程中的热反应液需要适宜地减去。关于其中的实验细节请见参考文献[2,15]。

12.5.2.3 偶氮苯

偶氮苯(见 7.5.1.2 节)会发生特征性的顺反光异构化反应,这一过程可以通过光或者热进行(见方案 12.1)

N N hν hν, Δ N=N

**方案 12.1**

顺→反和反→顺式的光反应在很多溶剂中都有深入的研究[2],而且可以被用作显影剂,第一个是在 275～340 nm,第二个是在 350～440 nm,同时汞灯的一个重要谱线 254 nm 也包括在内。在甲醇溶液中光异构化的量子产率见表 12.5。

**表 12.5 偶氮苯在室温下的甲醇溶剂中光致异构的量子产率[45]**

| λ/nm | $\Phi_{反\rightarrow顺}$ | $\Phi_{顺\rightarrow反}$ |
|---|---|---|
| 254 | 0.26 | 0.31 |
| 280 | 0.12 | 0.34 |
| 313 | 0.13 | 0.30 |
| 334 | 0.15 | 0.30 |

续 表

| $\lambda$/nm | $\Phi_{反\to顺}$ | $\Phi_{顺\to反}$ |
|---|---|---|
| 365 | 0.15 | 0.35 |
| 405 | 0.20 | 0.57 |
| 436 | 0.22 | 0.63 |

偶氮苯的主要优势是可以作为反复利用的显影剂，同时由于光反应可以直接通过分光光度法进行测量，故分析测量的方法也比较简单。但从其缺点来看，对于波长大于 340 nm 的数据，处理过程可能相对复杂，这是由于最初的光产物也会吸收部分的激发辐射，并引起它自己的光反应。关于实验过程和数据处理的其他细节请见参考文献[41]。

354

## 12.6 其他技术

### 12.6.1 光热方法

这类技术的得名是由于他们检测了在样品光激发之后发生的非辐射的去活化过程中的热能。的确，这些技术主要是利用了光吸收后溶液中发生的体积变化，包括由此产生的一些非热学过程中产生的信号，下文将阐述相关内容。非热学过程的出现使得所需数据的复杂程度大大上升，然而对于定量热动力学量度(如能量和体积变化)、量子产率和光激发后反应的速率常数，光热方法是非常有效的技术。

光热技术可以被划分为光声方法和光折变方法两类。下面简要介绍了这些技术的原理，更多细节请见参考文献[45,47]。

#### 12.6.1.1 光声光谱学

光声方法可以检测吸收光后由于体积变化产生的压强波动，其中体积的变化可能是由两种不同的原因引起的。第一个就是热学原因，激发态的非辐射去活化过程产生热，而其他是由于光激活反应或者溶剂重排导致的焓增。第二个方法是非热学原因，这一能够引起体积变化的原因往往与光激活分子的结构重组有关(比如分子的异构化等)，或者是周围溶剂分子的结构变化。

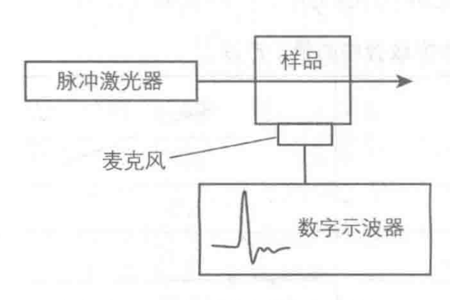



图 12.26 光声信号获取的原理

图 12.26 阐释了大致的实验设置。激发源是一个纳秒级别的脉冲激光。脉冲激发过程产生的压力波能够通过一个极快的压电传声器检测到，并通过电子示波器得到数据。

时间分辨的光声测量过程可以用来研究发生在 10 ns～10 μs 的过程。得到的数据分析一般更为复杂，通过与使用光热计参考化合物的其他相同条件下获得的信号进行比较，从

用去卷积法记录的信号中检索焓和动力学参数。量热化合物是非发光且光稳定的物质,并在几个纳秒中以统一的效率完成一个完整的热学去活化过程,比如酒石黄和羟基二苯酮。若想要分辨结构上或者焓变引起的体积变化可以通过在不同温度或不同的均一溶剂中进行重复测量。 355

在典型的有机化合物中,反卷积得到的数据可以得到二组分衰减,其中较快衰退的物质可以在纳秒级别,与三重态生成过程一致,而相对更慢的过程则是对应三重态的衰减、双分子的猝灭或者光产物的生成和二级反应的发生。

12.6.1.2 光折变光谱学

这类技术可以利用光学方法检测光激发引起的折射常数变化,这些数值的变化是由于激光脉冲激发,其空间上的强度分布往往复合一个高斯曲线,即在光束中间的强度最大,并且随着与光中心距离的减少强度下降。产生的激发态浓度也反应了这一空间上的分布,而在非辐射衰减之后,热释放出来,导致了溶液温度的曲线也能够反应同样的空间曲线,相应地也反应出激发脉冲的曲线。三个不同的光学方法可以用来检测折变指数变化:瞬态镜片(TL)、射束偏转(BD)、瞬态光栅(TG)。

**瞬态镜片(TL)。**图 12.27 阐释了这类方法的简单设备,一般是由两个同线且共心的光束组成。激发脉冲能够使样品产生折射常数的改变,这就产生了一个瞬态镜片。二向光滤光片能够反射激发波长,却使第二束激光束穿过。后者作为连续激光就可以作为一种探测方法,当穿过瞬态镜片时散焦,并产生一个在针孔后检测器可以检测到的光强度变量。这种技术的时间分辨率为 $10^{-7}$～$10^{-3}$ s。

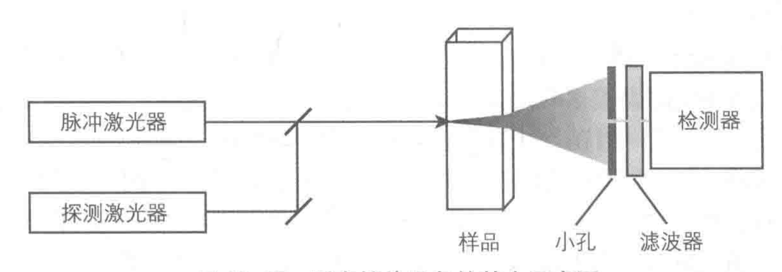



**图 12.27 瞬态镜片设备的基本示意图**

**射束偏转(BD)。**这种方法与瞬态镜片类似,但使用的两束激光束不是严格共心的,在这种条件下,瞬态镜片反射了检测光,而对位置敏感的检测器检测了反射产生的位置。

**瞬态光栅(TG)。**这是一个较难实现的方法,其中使用的光学系统较为复杂(如图 12.28 所示)。两个具有平行极化方向的脉冲激光作为激发光以一定的角度到达样品,这两者相互干涉生成对激发光的正弦调制。样品折射常数的变化能够体现出这一调制的效果,并在溶液 356

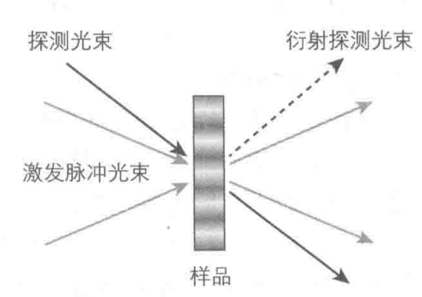



**图 12.28 瞬态光栅信号获取设备的基本原理(激发脉冲为灰色箭头,分析探测光束见黑色箭头)**

中产生一种瞬态光栅。第三束光作为检测光入射，这一光束由于光栅性质不同而发生不同的衍射。瞬态光栅时间分辨率可以达到皮秒数量级。

瞬态镜片和射束偏转方法需要使用光热参考物质进行校准，这一方法在光声检测中也有所涉及。而在瞬态光栅方法中并不必须校正。

光折变技术的另一个优点在于不需要反卷积分析过程就能得到动力学信息。但其缺点在于热信号与非热信号的分离过程相比光声光谱法而言要复杂得多。诚然，非热效应包括结构变化导致的体积变化，光化学反应导致的变化（如浓度的变化、溶剂摩尔体积的变化或吸收光谱的变化等），在电荷转移过程后发生的溶剂重排过程和由于分子与激光脉冲的电磁场相互作用（Kerr 效应）导致的各向异性变化等。

357

### 12.6.2 单分子光谱法

当前的所有技术都是在研究由大量分子集合组成的样品，而检测和观测单分子则较为困难。最初，单分子光谱法（SMS）是通过将分子在某个支撑上固定住，或者将分子分散到一个固相基底中进行研究。然而当前这类研究也在室温溶液或者生物条件下进行。

虽然检测单分子对于分析化学而言是研究的最高目标，但这类实验最初是根植于消除平均化的理念，因此这类研究就可以呈现出单分子物理、化学或者生物现象的新信息。在生物中一个非常热门的研究就是对于酶活性的 SMS 研究，从而得到拥有不同动力常数的酶分子的亚种群。若是研究大量分子，显然无法得到这类信息。

可以利用荧光光谱法本身的灵敏度检测单分子。最常见的方法是使用会发出荧光的有机染料，其中很多具有很高的光稳定性和高荧光量子产率。因此，相比“发光”而言，“荧光”一词在 SMS 研究中的使用更为普遍。

为了理解 SMS 的原理，需要知道虽然对单光子灵敏的检测器很易得，但存在减少体系背景噪声和增加分子稳定性这两个难题。考虑到第一点，单分子产生的荧光需要能够在系统背景中产生能够分辨的荧光，一般背景往往是由激发光拉曼和瑞利散射、杂散光、荧光杂质和检测器的暗电流导致的。在一定体积中的背景信号的强度与分子总数成正比，因此在任何需要使用 SMS 的过程中都需要注意保证所观测体积的恒定。

若考虑表面固定的分子，可以通过使用激光激发，并联用一系列先进显微技术如全内反射荧光显微镜（TIRFM）、共聚焦荧光相关光谱（FCS）、近场扫描光学显微镜（NSOM）[8,48]及其他几个拥有花哨缩写且愈发复杂的技术，在非常小的体积内（1 fL$=10^{-15}$ L）观测已成为可能。需要注意的是，通过这些方法（比如受激发射耗损显微技术 STED、光激活定位显微技术 PALM、随机光学重建显微技术 STORM 等）得到的数据，可以绕开由于衍射导致的分辨率限制，即要求光学分辨率不得小于 $\lambda/4$。这些技术的基本想法[50]都是基于将荧光发射的范围限定在一个比衍射所规定的激发点范围更小的范围内。这一方法的技巧就在于通过使用激发后的次

358

“脉冲”，减少染料分子在特定激发区域发射光的可能性。已经发展的很多相关技术都可以简单地分类成光物理方法和光化学方法。在第一种情况下，二次脉冲可以通过光物理变化将激发态物质去活化，包括 STED、基态消耗 GSD、饱和激发显微镜 SPEM、平面照明显微镜 SPIM 或饱和结构光学显微镜 SSIM 等；在第二种方法中，光化学反应将发射光的态进行去活化（可逆饱和光学荧光过度法 RESOLFT、PALM 和 STORM 等）。这些超分辨技术使荧光显微技术提升到了纳米级别，并开发了一个所谓“光学纳米显微学”的新领域，并不断地充实和扩展其内涵[51,52]。

为了研究流动的溶液中的情况，需要使用毛细管快流技术观测皮升的尺度范围（1 pL$=10^{-12}$ L）。

若要考虑样品的光稳定性，就需要注意激发是使用高强度激光束实现的，而即使是非常稳定的荧光染料都会在光漂白（即光致降解）之前发射出 $10^5\sim10^6$ 个光子。从这个意义而言，量子点可以为 SMS 提供非常高的光稳定性和极长的荧光寿命（见专栏 3.3）；利用后一特点，并结合时间相关的栅式检测方法，可以用来减少样品背景信号，见 12.3.2.2 节。然而对于生物体系中的应用，鉴于它们潜在的活体毒性，量子点较难作为标记使用。

SMS 是一个不断快速拓宽的研究领域，尤其是在生物方向[8,49]，其他相关的综述和专题文章请见参考文献[48,53-55]。

### 12.6.3 荧光相关光谱法

对于 SMS（见 12.6.2 节）而言，荧光一词往往被用在荧光相关光谱（FCS）中，而不是直接用更为广义的发光一词，这是由于这一技术一般使用在有机荧光分子中。FCS 可以记录并分析一定数量分子的荧光强度波动，一般这一分子数都小于 10。通过利用统计学方法对记录的波动进行分析，就可以得到一些物理或者化学的量度，比如转动扩散常数、平移扩散常数、浓度、分子量、结合和解离常数以及化学速率常数。FCS 可以非常有效地运用在生物体系中，也可以使用在活体研究中。

FCS 测量可以在流体溶液中进行。就像 SMS（见 12.6.2 节），这一方法是基于稀释后的溶液（大约 1 nmol/L），并且会存在观测的体积范围限制，从而将荧光分子的信号与系统背景噪声分离开来。共聚焦显微镜中的激光激发可以被用来限制观测体积到飞升范围。

359

FCS 技术的基本原理为：当检测非常少量的荧光分子时，荧光强度会随着多个过程而波动，其中一个影响因素就是分子的布朗运动，分子在检测范围内会任意地扩散出去和扩散进来[如图 12.29(a)所示]。

FCS 检测先检测发射强度波动的原始数据 $F(t)$，如图 12.29(b)所示，然后可以用式(12.28)通过这些数据计算出自校正函数 $G(\tau)$（不同作者在使用该式的时候会有不同的表现形式）。在这一方程式中，$\langle F\rangle$是信号强度的平均值，$\delta F(t)$是在 $t$ 时刻强度和平均值之间的差[见式(12.29)]，而 $\delta F(t+\tau)$是在一段延迟时间 $\tau$ 后的差，而这一延迟时间则称为相关时间[如图 12.29(b)所示]。相关时间 $\tau$ 与所检

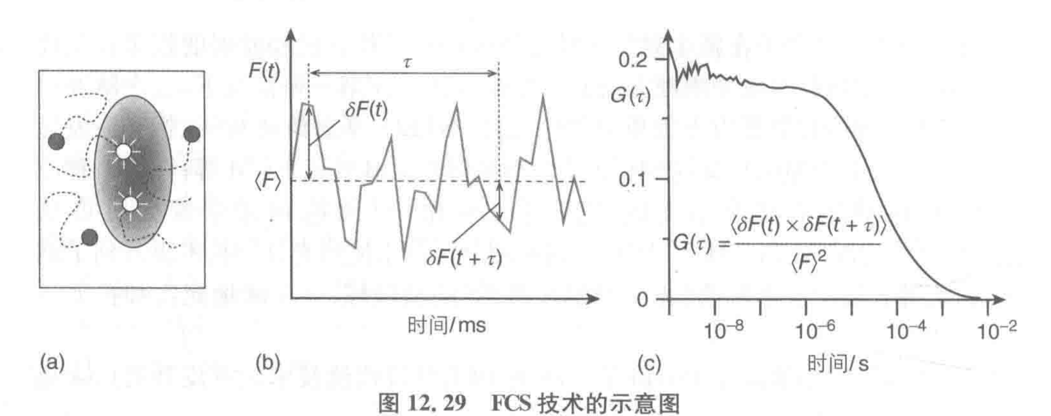



**图 12.29 FCS 技术的示意图**

(a) 少量分子自由扩散进出检测体系；(b) 因此导致的荧光强度波动；(c) 自校正方程 $G(\tau)$ 可以通过这些原始数据进行计算得到

测分子的荧光寿命无关，它仅仅体现在 $\delta F(t)$ 和 $\delta F(t+\tau)$ 两个不同时间检测时的差异。而在研究中可以发现，根据不同的研究体系 $\tau$ 为 $10^{-7}\sim10^{-1}$ s。

$$G(\tau)=\frac{\langle\delta F(t)\times\delta F(t+\tau)\rangle}{\langle F\rangle^{2}} \tag{12.28}$$

$$\delta F(t)=\langle F\rangle-F(t) \tag{12.29}$$

图 12.29(c)绘制了一个典型的自校正方程 $G(\tau)$ 的曲线，一般都需要计算信号之间的相似性，从而显示出信号强度与延迟时间 $\tau$ 这两个量之间的拟合程度。当相关时间很短时，这两个量相似的概率会非常大；而对于 $\tau$ 更长的情况，这两者的相关程度就会大大降低，这是因为 $\delta F(t)$ 和 $\delta F(t+\tau)$ 的强度值是无关的。

事实上，强度波动不仅可能是由于分子扩散导致的，还有可能是在荧光强度变化过程中伴随的化学反应导致的，比如说在动态猝灭过程中的结合/解离反应以及构型变化。在相关物理或化学量度的定量分析中，将实验自校正函数 $G(\tau)$ 与合适的模型等式拟合非常必要，包括要考虑所检测范围的尺寸和形状。因此阐述数据的理论和数学公式相当复杂，更多的相关细节请见参考文献[8,56,57]。

360

### 12.6.4 X 射线技术

对激发态和其他寿命较短的中间体结构的直接检测不能通过上述现有的光学方法进行检测，而最近由于第三代同步超声发生器的出现使应用 X 射线方法学来检测流体溶液中的短寿命物质成了可能。这类技术只有在少数大规模设备的条件下才能使用，且 X 射线本身的波长可调性、强度以及时间分辨率并不适用[58,59]。事实上，这些光源可以提供有足够强度的 X 射线脉冲，时间达到 100 ps 的尺度，因此可以处理热力学平衡的激发态物质结构。

就其原理而言，泵浦-探针方法可以使用，与 12.3.1.2 节所述类似，只是在这里检测脉冲并不是光学的，而是使用了从同步超声发生器放出的 X 射线。由于这一检测脉冲可以被样品吸收或者衍射，基于基本的泵浦-探针过程，需要使用不同

的方法进行测量。

**X 射线吸收光谱法(XAS)** 可以检测 X 射线的吸收关于入射 X 射线波长的相关函数[58]。这类吸收光谱的形状由电子从原子内层电离所需能量决定。这类光谱法具有较高的选择性,通过选择合适的 X 射线波长范围,可以研究特定一类原子的性质以及它附近的系统结构。然而,所有同一个元素的原子需要平均,且光学激发脉冲使得体系中产生了激发态和基态的混合物。因此,要研究同一元素的不同物质结构就相对困难了。当然还存在大量技术问题[59]。X 射线的摩尔吸收系数一般为光学激光激发的吸收系数$\frac{1}{1\,000}\sim\frac{1}{100}$倍,这会导致对样品溶液浓度的要求不匹配。而且,要将激光泵浦光和 X 射线检测光的重复率配对也困难重重,且会需要更长的时间获取到所有信息。同时需要考虑的还有样品由于泵浦和检测脉冲的过度辐射导致的可能的降解。

**X 射线荧光激发光谱** 这一方法是 XAS 方法的变种,它也是利用了外层电子在吸收 X 射线后衰减过程中产生的 X 射线发射谱线[58]。类似于用荧光光度法记录的激发光谱(参见 12.2.2.3 节),通过测量总 X 射线发射强度作为入射 X 射线能量的函数来获得激发光谱,并且应该产生 X 射线吸收光谱的相同谱线。因为荧光检测方法是一个基本背景为零的技术,所以也可以通过使用低浓度的样品来有效地改善信噪比。

361

**X 射线衍射技术** 能够提供得到数据与原子位置之间的直接关系。其中,X 射线检测脉冲被样品散射,并使用 CCD(见 12.1.4 节)检测衍射图样[60]。与 XAS 检测相反,X 射线是被样品中所有原子散射的,因此得到的数据包括了溶质和溶剂物质的数据。由于典型的一些衍射图样是使用了不同延迟时间的泵浦和探针脉冲,就原理上而言可以追踪反应过程中所有物质的结构改变,并检测各个反应步骤的速率常数。然而需要注意的是,在这些细节测量过程中的数据处理非常复杂,而且在不使用重原子(比如典型的有机分子)来研究分子时与溶剂分子的对比过低,较具有挑战性。

其他对于激发态物质的 X 射线测量细节请见参考文献[58-60]。激发态的 X 射线测量请见 8.4.2、8.5.1、8.6.1.1 节和专栏 8.3。

## 参考文献

1. Andrews, D.L. (1997) *Lasers in Chemistry*, 3rd edn, Springer, Berlin.
2. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L., and Gandolfi, M.T. (2006) *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL.
3. Scaiano, J.C. (1989) *CRC Handbook of Organic Photochemistry*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL.
4. Svelto, O. (2009) *Principles of Lasers*, 5th edn, Springer.
5. Rabek, J.F. (1982) *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
6. Braun, A.M., Maurette, M.-T., and Oliveros, E. (1991) *Photochemical Technol-*

ogy, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
7. Maiman, T.H. (1960) Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, **187**, 493–494.
8. Lakowicz, J.R. (2006) *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edn, Springer, New York.
9. Bally, T. (2004) Matrix isolation, in *Reactive Intermediate Chemistry* (eds R.A. Moss, M.S. Platz, and M. Jones), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
10. Hamamatsu Photonics, K.K. (2006) *Photomultiplier Tubes. Basics and Applications*, 3rd edn, Hamamatsu Photonics K.K.
11. Saleh, B.E.A. and Teich, M.C. (2007) *Fundamentals of Photonics*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ.
12. Hamamatsu Photonics K.K (2008) Guide to Streak Cameras.
13. Skoog, D.A., Holler, F.J., and Crouch, S.R. (2007) *Principles of Instrumental Analysis*, 6th edn, Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA.
14. Gore, M.G. (ed.) (2000) *Spectrophotometry and Spectrofluorimetry: a Practical Approach*, Oxford University Press, New York.
15. Ceroni, P. (2012) *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*, Springer, Dordrecht.
16. Prodi, L. and Credi, A. (2012) Spectrofluorimetry, in *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques* (ed. P. Ceroni), Springer, Dordrecht.
17. Crosby, G.A. and Demas, J.N. (1971) Measurement of photoluminescence quantum yields. *J. Phys. Chem.*, **75**, 991–1024.
18. Brouwer, A.M. (2011) Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **83**, 2213–2228.
19. Berlman, I.B. (1971) *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd edn, Academic Press, New York.
20. Dawson, W.R. and Windsor, M.W. (1968) Fluorescence yields of aromatic compounds. *J. Phys. Chem.*, **72**, 3251–3260.
21. Adams, M.J., Highfield, J.G., and Kirkbright, G.F. (1977) Determination of absolute fluorescence quantum efficiency of quinine bisulfate in aqueous medium by optoacoustic spectrometry. *Anal. Chem.*, **49**, 1850–1852.
22. Brannon, J.H. and Magde, D. (1978) Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein. *J. Phys. Chem.*, **82**, 705–709.
23. Nakamaru, K. (1982) Synthesis, luminescence quantum yields, and lifetimes of trischelated ruthenium(II) mixed-ligand complexes including 3,3′-dimethyl-2,2′-bipyridyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2697–2705.
24. Kober, E.M., Caspar, J.V., Lumpkin, R.S., and Meyer, T.J. (1986) Application of the energy gap law to excited-state decay of osmium(II)-polypyridine complexes: calculation of relative nonradiative decay rates from emission spectral profiles. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3722–3734.
25. Parker, C.A. and Rees, W.T. (1960) Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency. *Analyst (London)*, **85**, 587–600.
26. Telle, H.H., Ureña, A.G., and Donovan, R.J. (2007) *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
27. Moss, R.A., Platz, M.S., and Jones, M.J. (eds) (2004) *Reactive Intermediate Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
28. Bonneau, R., Wirz, J., and Zuberbühler, A.D. (1997) Methods for the analysis of transient absorbance data (Technical report). *Pure Appl. Chem.*, **69**, 979–992.
29. Reid, G.D. and Wynne, K. (2000) Ultrafast laser technology and spectroscopy, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. R.A. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
30. Tkachenko, N.V. (2006) *Optical Spec-*

*troscopy: Methods and Instrumentations*, Elsevier, Amsterdam.

31. Monti, S. and Chiorboli, C. (2012) Transient absorption spectroscopy, in *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques* (ed. P. Ceroni), Springer, Dordrecht.
32. Zimmerman, H.E., Penn, J.H., and Carpenter, C.W. (1982) Evaluation of single-photon-counting measurements of excited-state lifetimes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **79**, 2128–2132.
33. Lampert, R.A., Chewter, L.A., Phillips, D., O'Connor, D.V., Roberts, A.J., and Meech, S.R. (1983) Standards for nanosecond fluorescence decay time measurements. *Anal. Chem.*, **55**, 68–73.
34. Nakamaru, K. (1982) Solvent effect on the nonradiative deactivation of the excited state of tris(2,2′-bipyridyl)ruthenium(II) ion. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1639–1640.
35. Parola, A.J., Pina, F., Ferreira, E., Maestri, M., and Balzani, V. (1996) Photoinduced electron- and energy-transfer processes of biacetyl imprisoned in a hemicarcerand. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11610–11616.
36. Michl, J. and Thulstrup, E.W. (1995) *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL.
37. Credi, A. and Montalti, M. (2012) Absorption and emission spectroscopy with polarized light, in *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques* (ed. P. Ceroni), Springer, Dordrecht.
38. Norden, B., Rodger, A., and Dafforn, T. (2010) *Linear Dichroism and Circular Dichroism: a Textbook on Polarized-Light Spectroscopy*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
39. Berova, N., Polavarapu, P.L., Nakanishi, K., and Woody, R.W. (2012) *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy, Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations*, vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
40. Jameson, D.M. and Ross, J.A. (2010) Fluorescence polarization/anisotropy in diagnostics and imaging. *Chem. Rev.*, **110**, 2685–708.
41. Kuhn, H., Braslavsky, S., and Schmidt, R. (2004) Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, **76**, 2105–2146.
42. Hatchard, C.G. and Parker, C.A. (1956) A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proc. Roy. Soc. London*, **A235**, 518–536.
43. Klán, P. and Wirz, J. (2009) *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
44. Wegner, E. and Adamson, A.W. (1966) Photochemistry of complex ions. III. Absolute quantum yields for the photolysis of some aqueous chromium(III) complexes. Chemical actinometry in the long wavelength visible region. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394–404.
45. Gauglitz, G. and Hubig, S. (1985) Chemical actinometry in the UV by azobenzene in concentrated solution: a convenient method. *J. Photochem.*, **30**, 121–125.
46. Braslavsky, S.E. and Heibel, G.E. (1992) Time-resolved photothermal and photoacoustics methods applied to photoinduced processes in solution. *Chem. Rev.*, **92**, 1381–1410.
47. Gensch, T. and Viappiani, C. (2003) Time-resolved photothermal methods: accessing time-resolved thermodynamics of photoinduced processes in chemistry and biology. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 699–721.
48. Gräslund, A., Rigler, R., and Widengren, J. (eds) (2010) *Single Molecule Spectroscopy in Chemistry, Physics and Biology*, Springer, Berlin.
49. Moerner, W.E. (2007) New directions in single-molecule imaging and analysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **104**,

363

12596–12602.

50. Hell, S.W. (2007) Far-field optical nanoscopy. *Science*, **316**, 1153–1158.
51. Schermelleh, L., Heintzmann, R., and Leonhardt, H. (2010) A guide to super-resolution fluorescence microscopy. *J. Cell Biol.*, **190**, 165–75.
52. Huang, B., Bates, M., and Zhuang, X. (2009) Super resolution fluorescence microscopy. *Annu. Rev. Biochem.*, **78**, 993–1016.
53. Zander, C., Enderlein, J., and Keller, R.A. (eds) (2002) *Single-Molecule Detection in Solution. Methods and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Berlin.
54. Sauer, M., Hofkens, J., and Enderlein, J. (2011) *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: from Ensemble to Single Molecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
55. Silbey, R.J. (2007) Introduction to the special feature on single-molecule chemistry and biology. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **104**, 12595.
56. Rigler, R. and Elson, E.S. (eds) (2001) *Fluorescence Correlation Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer, New York.
57. Ries, R. and Schwille, P. (2012) Probing molecular dynamics and interactions. Fluorescence correlation spectroscopy. *Bioessays*, **34**, 361–368.
58. Bressler, C. and Chergui, M. (2004) Ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev.*, **104**, 1781–1812.
59. Chen, L.X. (2004) Taking snapshots of photoexcited molecules in disordered media by using pulsed synchrotron X-rays. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2886–2905.
60. Ihee, H. (2009) Visualizing solution-phase reaction dynamics with time-resolved X-ray liquidography. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 356–366.

# 13 生物学相关过程的光调控

## 13.1 引言

365

正如第1章中所说，光和生命是紧密联系在一起的。首先，没有光就没有生命。因为正是光的能量使地球上的生命起源成为可能。而且对于任何生命形式，光是根本的能量来源。另外，无论在空间和时间上，光是生命体最基础的感知。光也可以通过协助有用物质的合成或有害物质的分解来扮演一个维持生命的代理人。光-生命联系更深的内涵是暴露于高能光子下会对生命体产生伤害。最后光可以作为分析手段获取生命系统的健康信息，另一方面，生物分子可用于更好地理解光的行为。随着科学的发展，我们的确发现了更多有关光和生命联系的现象。由于空间的原因，我们将仅限于描述光-生命联系的主要方面。

## 13.2 视觉

### 13.2.1 基本原理

在光合作用中，光作为分子设备的能量来源被大量转化为化学能（见11.2节）。在视觉上，正如在其他一些天然光学加工中（例如形态发育），光只充当一个信号，运行操作使用的能源在自然界中是与生物学有关的。光感受器细胞吸收一个单光子足以引发一个非常有效的扩增过程，即数百跨膜离子通道关闭、数以百万计的离子被禁止进入细胞。存在于视网膜、视杆细胞中的两种感光细胞能在低光照水平时发挥作用，这要归功于其对入射光子、低敏感度的视锥细胞和介导色觉极其敏感。

366

感光细胞内光吸收的物理反应和视觉传导的生物化学过程是以视觉色素-视紫红质作为介质构成的。视紫红质存在于视杆细胞和视锥细胞中，其由蛋白质组成的部分称为视蛋白。视蛋白包含七个疏水 $\alpha$ -螺旋和一个光化学活性成分，11-顺-视黄醛以共价键连接到视蛋白受体上形成手性亚铵盐（见方案13.1）。

视觉上主要的光化学过程体现在11-顺-视黄醛的顺→反的异构化上（$\Phi=0.65$）。对于可以异构化的分子，视紫红质中11-顺-视黄醛的异构化更加复杂，这是因为蛋白质的骨架重组需要符合因发色团改变后的新构象。最后，全反式异构体反应后在热驱动下发生了发色团和蛋白质部分的构象变化。异构化之后，全反式视黄醛不再适应蛋白质并会以自由视黄醛的形式被排斥，随后其还原成维生素A，在黑暗中再次异构，接着氧化并重组为自由视蛋白。构象的改变会导致电化学势的变化并产生一个信号传导串联系统。

11-顺-视黄醛

维生素A(全部-反式-视黄醛)

$h\nu$

$\overset{+}{N}H$ - 蛋白质

**方案 13.1**

色彩视觉需要专门的视锥细胞，这种细胞内含有三种略微不同的视觉色素，最大吸收光谱分别约为 450 nm、540 nm 和 580 nm。这些色素与视杆细胞的视紫红质没有区别，视网膜发色团的光谱变化是不同的环境引起的[1,2]。这三种类型的视锥细胞不能很好地反映我们所知的特殊颜色。确切地说，颜色的感知是一个复杂的过程，先是视网膜上这些细胞产生不同的输出，然后由大脑转换成颜色。

367

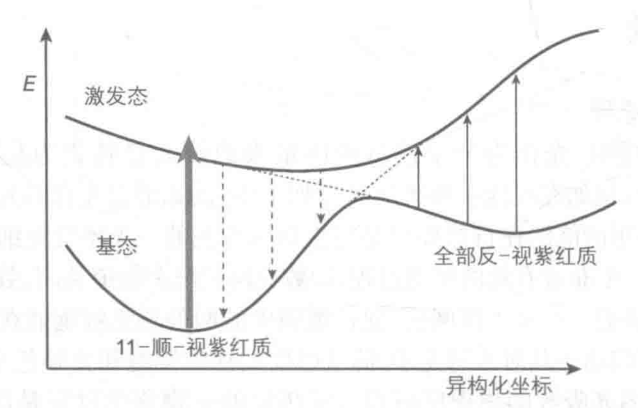



**图 13.1　视紫红质的光诱导顺反光异构化图示[脉冲激发后(粗灰箭头)，激发顺势沿势能面松弛(由受激发射监控，虚箭头)并通过锥形交叉衰减至基态(由光吸收监测，细实箭头)]**

由于许多不同的人体组织中的蛋白质分子能对光产生反应，当眼睛退化之后，人类也许可以通过皮肤感知光[3,4]。

### 13.2.2 主要光化学反应

视紫红质中 11 -顺-视黄醛转化成其全反式形式是视觉中主要的光化学反应[5]，实验员和理论家们试图解开这一过程的分子细节。超高速光学光谱，拥有低于 20 fs 的时间分辨率和从可见到近红外区的光谱范围，使其能跟踪到光异构化的动态过程。通过监控应激反应物发射的损失以及随后出现的光学产物吸收的增

加，可以表明，这两个信号之间的切换间隔时间约为 75 fs。这样的突变证明了光异构化是锥形交叉的（如图 13.1 所示）[6]。

## 13.3 光、皮肤和防晒霜

太阳辐射的有害影响主要由电磁波谱的紫外区造成，它可以分为三个区域。320～400 nm 间的 UV－A 对应于紫外线的低能区。阳光中大部分的 UV－A 能到达地球表面。在过去 UV－A 被认为是伤害最小的，但它是紫外辐射中穿透力最强的，能引起皮肤深层的重要化学变化。大部分的较高能 UV－B(280～320 nm)和所有的最高能 UV－C 被地球大气层过滤掉（见 14.5 节）。过度暴露于紫外线会导致皮肤癌，并且和人类免疫系统的衰竭有关。有氧气存在时，就像在生理条件下，两种机制作用会对生物系统造成损害。Ⅰ型机制涉及基质吸收光之后产生的自由基，而Ⅱ型机制包括激发态进行能量/电子转移时产生的单重态氧或过氧化物阴离子。

368

人类的自然保护机制中能减弱暴露于紫外线影响的特殊的皮肤细胞称为黑色素细胞。当皮肤暴露于紫外线下时，黑色素细胞产生黑色的色素称为黑色素，并通过皮肤来扩散。黑色素的存在导致皮肤变黑，并且能通过吸收紫外辐射来保护皮肤，因此能将引起显著皮肤损伤的光化学反应类型的作用降至最低[7]。

人工防护紫外线可以通过使用常用的化学防晒霜来实现（见参考文献[8]中第 20 章）。这些物质通常含有“化学过滤器”，也就是说，有机化合物能大量吸收紫外线（通常是 UV－B），$TiO_2$ 和 ZnO 通过吸收、反射和散射来阻挡 UV－B 和 UV－A。理想情况下，UV－B/UV－A 过滤器应该是光稳定的，也就是说，它们应该只是反射和散射辐射，并且当它们吸收光时能将电子能转化为热能。事实上，化学过滤器会发生光降解从而减弱对紫外线的防护，肉桂酸（紫外线过滤器）和二苯甲酰甲烷（UV－A 过滤器）[9]就是如此。以颗粒为主的防晒霜对阳光的防护更持久，但是二氧化钛吸收紫外线后会促进电子从价带到传导带，从而产生电子和空穴，在水环境下时就会产生过氧化物和羟基自由基（见 13.6.4 节）。含有 $TiO_2$ 的防晒霜已经被证实会氧化典型的有机基质如苯酚，并且在体外和人体细胞中会损害 DNA。对于是否以纳米粒子的形式使用 ZnO 和 $TiO_2$，目前仍存在争议，因为纳米粒子具有更好的分散性质，能穿过皮肤外层到达深层细胞[10]。

医疗机构建议使用防晒霜，因为它们能帮助防止晒伤，但是否能预防皮肤癌则从来没有被证实。在对防晒霜的使用和性能重新评估之前，预防皮肤癌、皮肤老化和晒伤的最好方法仍然是穿着防晒衣和减少阳光照射。

369

## 13.4 生命系统中的光化学伤害

### 13.4.1 对 DNA 的光化学伤害

DNA 中磷酸基团和糖共价结合形成四种碱基：腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、胸腺

嘧啶，它们交替结合组成 DNA 的骨架。糖和磷酸基团基本上是饱和分子，只在远紫外区有吸收。这些碱基在 UV-C 和 UV-B 光谱区有然而这些吸收已经被平流层中的臭氧层有效地过滤掉了(见 14.5 节)。但是随着臭氧层的枯竭，剩余能到达地球表面的辐射增加，被 DNA 碱基吸收后会对 DNA 化学改性[11]，从而引起极大的伤害。常见的 DNA 突变之一涉及两个相邻的胸腺嘧啶或胞嘧啶，在紫外线的存在下，可能会形成二聚体，DNA 分子中的这些"症结"会抑制其正常功能并引发皮肤癌。这其中的主要反应是通过三重激发态发生的[2+2]光环加成反应[12][见式(13.1)]。

$$\xrightarrow{h\nu} \tag{13.1}$$

在 UV-A 和可见光照射后，醌类、黄素和其他物质没有发现生物生色团会促进单重态氧的形成，这会导致 DNA 碱基的氧化损伤[13]。低压汞灯发出 254 nm 的光，接近 DNA 碱基的最大吸收波长，有杀菌作用，因为其能有效杀死微生物。暴露于这种类型的辐射下，人的眼睛受到的刺激或实际损失也会发生在人体中。

### 13.4.2 对蛋白质的光化学伤害

就 DNA 来说，吸收了 UV-C 和 UV-B 之后发生光化学反应，在光敏过程中产生的自由基攻击蛋白质残基能直接或间接地对 DNA 产生光化学伤害。包含芳环基团的蛋白质最大吸收波长在 285 nm 左右。有三种天然氨基酸对光化学尤为重要，它们是：**1** 芳香分子色氨酸、**2** 酪氨酸和 **3** 含硫半胱氨酸。

370

1　　2　　3

色氨酸可以参与多个光化学反应，如脱氨基(用 H 或 OH 取代氨基)、脱羧和开环。半胱氨酸容易发生氧化，形成一个弱二硫桥。S—S 键断裂导致自由基的形成并经历二次反应。蛋白质对紫外辐射的敏感度大体上与半胱氨酸浓度相符。单重态氧引起的损伤也是非常重要的。

## 13.5 利用光的治疗方法

### 13.5.1 光线疗法

光可以维持生命。例如，光化学反应在维生素 D 的生物合成中起着重要的作

用(见 14.9.3 节)。也有一些真正的治疗方法使用的是光而不是药物[14]。最著名的光线疗法是治疗新生婴儿的黄疸。黄疸的起因是肝脏不能有效地排除胆红素,导致其积累在血液中。由于胆红素分子内部存在氢键,所以胆红素几乎不溶于水。当婴儿的全身暴露在阳光或合适的人工蓝紫光下时,胆红素发生顺反异构,内部氢键断裂。新的分子(光胆红素)可以与水生成氢键,从而溶于水,可以直接从尿液排出。

尽管紫外线可能对身体非常有害,但它还可以帮助治疗疾病。皮肤有常驻菌群,尤其是葡萄球菌,可引起继发性细菌感染的皮肤病变。紫外线具有杀菌活性,连同光敏机制形成的单重态氧有助于杀灭皮肤细菌。

### 13.5.2 牛皮癣的光化学疗法

光化学疗法意味着需要使用光敏药物和光照,在光照的时间和剂量上需要有非常严格的控制。光化学疗法的一个应用是治疗牛皮癣,牛皮癣是一种能影响皮肤的终生疾病。当免疫系统把正常皮肤细胞错误地当成病原体,并发出错误信号,引起新皮肤细胞生产过剩时,就会产生牛皮癣。目前还没有治愈方法,但有各种治疗方法可以帮助控制其症状。

371

基于阳光照射的光线疗法一直被用作一种有效治疗普通牛皮癣的方法[15]。特殊的 UV-B 灯已被开发出来治疗牛皮癣;然而,光的用量必须小心地控制避免引发皮肤癌。

更有效的治疗方法主要是基于口服或局部使用补骨脂素及相关化合物,并且后续要让皮肤接受 UV-A 的照射,光化学疗法通常用缩写 PUVA 表示[15]。在黑暗中补骨脂素没有生物活性,但是一旦在 320～400 nm 区有吸收,会引起皮肤强烈的晒伤。有活性的补骨脂素分子与产生银屑病的反应机理还未确定。也许,发生几个光诱导过程,包括单重态氧的生成,破坏皮肤细胞的受体,与 DNA 的胸腺嘧啶发生[2+2]光环加成反应形成 C4-环加成物以终止该过程[见式(13.2)]。不幸的是,PUVA 疗法有几个禁忌,可能与某些皮肤癌的发展有关。

O, HN, O, N, +, O, O, O, OMe, hν, O, HN, O, N, O, O, O, OMe

8-甲氧基补骨脂素

(13.2)

值得注意的是,当病人受到光照甚至已经过大部分过滤的光照后,其他一些用作药物的化学物质(如非甾体类抗炎药物、抗生素、利尿剂、镇静剂和癌症药物)会产生副作用[16-18]。伤害来自药物的光化学中间体或活性氧化物的药物光敏化产物。根据光诱导反应的副作用,当免疫系统被激活时发生光变态反应,在其他情况下产生光毒性。

### 13.5.3 光动力疗法

光动力疗法(PDT)是指光敏剂(PS)、光和分子氧共同反应生成活性氧,尤其是单重态氧,然后活性氧与生物分子反应以治疗癌症和其他过度增殖疾病[19]。这种结合使 PDT 具有选择性。事实上,在靶组织中光可以选择性地吸收,所以如果 PS 不显示任何"黑暗"细胞毒性,在 PS 的存在下只有受光照射的组织会发生光动力反应,而健康组织即使在 PS 的存在下仍保持正常。从分子逻辑[20]和分子器件[21]的角度可以将 PS 视为根据 AND 逻辑运作的光化学分子器件:两个输入是光和氧气,输出是单重态氧。

372

PS 可局部使用、静脉注射或口服。此后,PS 一定很活跃。由于红色和近红外光能更好地穿透人体组织(几毫米处 $\lambda=600$ nm,5～10 mm 处 $\lambda=800$ nm),在 600～800 nm 处有吸收的 PS 较好。光动力疗法在近红外区域结合双光子激发(见专栏 3.1)对实体瘤的治疗提供了新视角,这要归功于其更深的穿透深度和独特的空间分辨率[22]。虽然一些光动力反应是由 PS 的三重激发态的反应引起的,但在大多数情况下,都会通过能量转移获得高反应性的单重态氧(见专栏 7.1)。单重态氧与其他分子,如芳香化合物和含硫氨基酸、不饱和脂质、甾体,以及鸟嘌呤核苷酸反应时,会引起细胞坏死或凋亡。在一个细胞中单重态氧的寿命约为 3 μs,这使得其扩散的范围约 130 nm,这有助于提高 PDT 的选择性。

第一个用于临床 PDT 的 PS 是光敏素,它是醚和酯键合成八个血卟啉单元低聚物的混合物。虽然许多化学物质后来被提议作为 PS 用于 PDT(例如参考文献[22]),卟啉型分子通常是首选,因为它们生成单重态氧的高量子产率并且能被优先保留在癌细胞中(见参考文献[23]以及参考文献[8]的第 17 章)。但是在癌细胞和正常细胞中敏化剂的浓度差异并不大,所以光照必须作用于局部组织。通常情况下,导光管用于内部肿瘤,例如食道中的肿瘤。

除了对抗癌症,PDT 也可用来防止老年性湿黄斑恶化,它是失明的主要原因。其他应用涉及基因疗法和血液杀菌。目前的研究重点是 PDT 能否抗传染病,因为研究证明这项技术甚至能杀死耐抗生素病原体[24,25]。这个结果可能会导致身体上能接触光源的任何一处局部感染都能用 PDT 治疗,使其在系统性感染时发挥作用,这将限制抗生素的使用。事实也表明,在医院中 PDT 是一项快速和清洁的洗手技术,因为医院中过度使用抗生素使得许多病原体产生耐药性[26]。

针对 PDT 将有一个重要的发展,例如,利用癌细胞中比正常细胞更高的 $H^+$ 和 $Na^+$ 水平。化合物 **4**(见下文)是著名染料氟硼荧(BODIPY)的一种衍生物,可以作为这一疗法的理论验证[27]。化合物 **4** 的三重激发态在 660 nm 处,在曝气条件下通过激发态能量转移能产生单重态氧,但是这个过程只有在高浓度的 $H^+$ ($10^{-4}$ mol/L)和 $Na^+$ ($10^{-4}$ mol/L)条件下才发生。在 $H^+$ 浓度较低时,吸收带移动到 620 nm,因此在 660 nm 处,化合物不能被激发;然而,在缺乏协同的 $Na^+$ 时,苯并-15-冠-5 部分会将电子传递到染料的单重态激发态,从而防止单重态激发态弛豫到三重态,因此,可以形成敏化的单重态氧。

373

4

有趣的是，化合物 **4** 是一个四输入的 AND 逻辑门，其中单重态氧是输出，四个输入分别是光剂量、氧气浓度、$H^+$ 浓度和 $Na^+$ 浓度。这个例子强调了分子逻辑的重要作用[20]，在生物学上它不仅可以监测物质，也能干预生物过程。

### 13.5.4 光控释放

能够控制一个特定反应的空间和时间分布能力在生物体中是最重要的。这个结果可能出现在惰性化合物被合适波长的光照射之后。在所谓的笼状化合物（如图 13.2 所示）中，生物活性分子与一个对光不稳定的基团共价键合（“笼”），产生一个生物活性的惰性物质[28-30]。

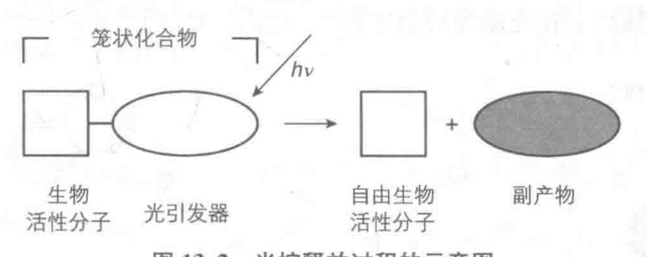



**图 13.2 光控释放过程的示意图**

关于修饰的“笼”基团如何消除分子的生物功能有几种可能性，最重要的是，笼基团的空间位阻可以抑制笼子里的分子与其生物分子间的分子作用。一旦吸收了光之后，对光不稳定的基团（也称为光触发器）发生光反应，将物质分成自由的生物活性分子和笼状部分的产物。

374

式(13.3)表示了使用安息香酯作为光触发器来释放神经递质 γ-氨基丁酸(GABA)。

$NH_3^+$ hν $NH_3^+$ GABA

(13.3)

类似的方法已被用于包裹简单的药物，如阿司匹林、布洛芬和酮洛芬酸，以及各种生物分子，包括多肽、蛋白质、核酸、调控基因表达的效应物、次级传讯者、神经递质和核苷酸辅助因子[31]。

在铂抗癌配合物领域光控释放是相当重要的，因为它们的健康和癌变组织都有毒性。$Pt^{2+}$配位的配合物 **5** 是生物活性的，其中 $Pt^{2+}$ 离子通过两个酰胺和两个吡啶基氮原子与光敏配体协调作用[见式(13.4)]。然而，用紫外光激发后，从笼中释放出容易交换其配体的金属离子以产生配合物 **6**，它对人类乳腺癌细胞有毒性[32]。

+ 亚硝基副产物 (13.4)

**5** **6**

光控释放的金属离子或配体可以从合适的配位化合物获得[30]。光响应官能性可以是被包裹配体的一部分或金属配合物本身的属性。例如，被光裂解的穴状配体包裹的金属离子在光激发后会被释放[见式(13.5)][33]：

375

(13.5)

光控配体释放在 NO 存在的情况下尤为重要，NO 是一个生物调控分子，在癌症生物学中扮演着关键的角色，它已经被证实与肿瘤生长和抑制有关[34]。此外，NO 是 γ-辐射敏化剂，可提高杀死肿瘤组织的选择性。含有金属亚硝酰键(M—NO)的配合物受到光激发可以释放 NO。例如，在 436 nm 连续照射下，铁硫亚硝酰簇 $Fe_2(\mu-RS)_2(NO)_4$ 和四周的发色团作为吸收光的部分以释放 NO[35]。

## 13.6 应用于环境保护的光催化

### 13.6.1 基本原理

目前用于空气净化和废水处理的方法旨在破坏污染物，与传统技术相比，如活

性炭，只把污染物从一相转移到另一相。因为光和热过程，阳光本身有一些生物消毒剂的效果。光催化剂可以大大提高阳光的效果。均相和非均相太阳能光催化解毒方法广泛用于废水和空气污染的处理[8,36]。

破坏有机污染物的高级氧化技术是基于 HO˙ 自由基的生成，HO˙ 自由基可以很容易地攻击有机分子，导致有机过氧化物自由基最终转化为二氧化碳、水和其他无毒化合物。

### 13.6.2 太阳能消毒(SODIS)

在发展中国家至少有三分之一的人口不能获得安全的饮用水。缺乏足够的供水和卫生设施引发了严重的健康风险，并且使很多人面临水源性疾病的风险。要获得经太阳能消毒(SODIS)的饮用水可以简单地将塑料瓶中的水进行阳光直射至少 6 h。除了直接的紫外杀菌效果外，水中的天然光敏剂吸收了阳光后与氧气发生反应，生成高活性氧化物如过氧化氢，产生消毒效果。然而，我们没有考虑塑料瓶释放光化学污染物的风险。

376

SODIS 能有效抑制一些新兴水性病原体的繁殖体；然而，由孢子产生的细菌能在太阳能消毒后生存。因此，在可以找到更持久的解决方案之前，SODIS 是一个合适的对抗水源性疾病的短期紧急预防措施[37]。

### 13.6.3 光辅助的芬顿(Fenton)反应

废水的处理通常是由光辅助的 Fenton 反应来进行的，该反应基于两个便宜、容易处理和对环境安全的试剂[36]：$Fe^{2+}$ 和 $H_2O_2$。$Fe^{2+}$ 能催化 $H_2O_2$ 的分解：

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^- \tag{13.6}$$

并且 $Fe^{2+}$ 受到自然或人工紫外可见光照射后会引发 $Fe^{3+}$ 和 $OH^-$ 的反应，生成 $HO^{\cdot}$ 和 $Fe^{2+}$ 催化剂：

$$Fe^{3+} + OH^- + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot} \tag{13.7}$$

因此大多数污染物，包括含芳香环的药物、农药、除草剂、酚类化合物、卤代衍生品等，可以被分解。铁催化剂可以被涂抹在膜或物体表面，以便于操作。

基于太阳能的大型水净化工厂需要特定的条件，包括光催化体系的稳定性，催化剂回收和再利用的可能性，以及一个适当的反应堆设计。一个试验性的工厂实验表明，使用太阳光确实是可行的，要么通过光- Fenton 反应或 P25 的 $TiO_2$ 和氧化剂，虽然可变通量的限制似乎难以克服[38]。

### 13.6.4 多相光催化

污染物的降解可以通过 $TiO_2$ 的光催化实现[39,40]，$TiO_2$ 也可以用作 Fenton 反应催化剂。

在半导体如 $TiO_2$ 中，光激发能促进电子从价带到传导带(见 3.8 节)，并且能促进电子和空穴传递到半导体表面，与溶剂或其他吸附的物质发生界面电子转换反应(如图 13.3 所示)。空穴与溶剂水分子反应生成 HO˙ 自由基，而电子被分子

377

氧捕获产生 $O_2^{\cdot -}$ 离子，然后进行二次反应，生成 $HO_2^{\cdot}$ 和 $HO^{\cdot}$ 自由基。其他物质的氧化和还原反应通过已激发半导体同样可以发生，往往导致再次形成 $HO^{\cdot}$、$HO_2^{\cdot}$ 和 $O_2^{\cdot -}$[36,41]。

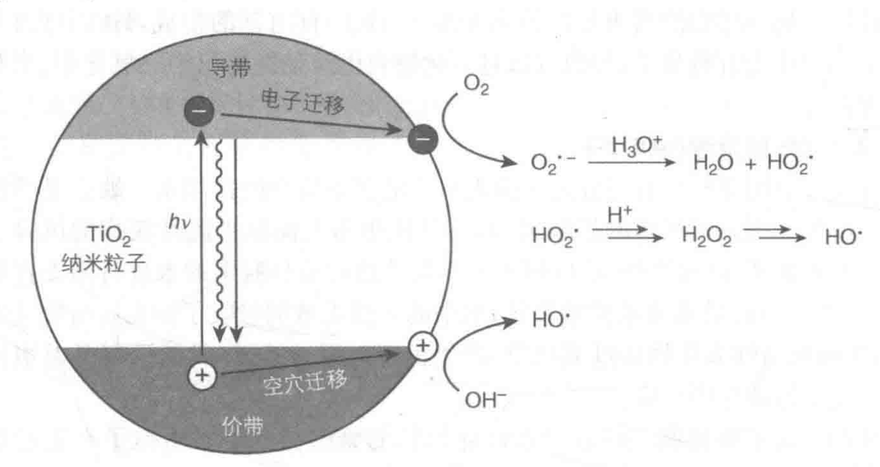



**图 13.3 与 $TiO_2$ 的光激发产生的溶剂发生界面电子转移反应**

$TiO_2$ 在它的各种形态（锐钛矿、金红石、板钛矿或无定形）或结合其他半导体氧化物时，在被近紫外光激发后有杀菌作用。然而，它只能使用太阳光能量的 3% 左右。对可见光的敏化作用是活跃研究的对象[41]。

多相光催化在气相中也能有效地清除污染物。由于 $TiO_2$ 的杀菌、除臭和防污性能，它被添加到油漆、黏合剂、窗户、瓷砖或其他产品中[42,43]。

## 13.7 DNA 的光致裂解和电荷传递

### 13.7.1 核酸的光致裂解剂

核酸裂解剂的设计是研究用于生物技术和生物医学的新工具开发的一个重要领域。天然的 DNA 裂解酶在许多应用中是非常有用的；然而，它们的大尺寸和序列识别能力的限制促使我们研究合成的裂解剂。

378

基于糖呋喃环氢原子的脱除，DNA 光裂解剂要么通过氧化脱氧核糖来切断糖骨架，要么定位核酸碱基。已知的光裂解剂包括有机的和无机的（见参考文献[8]的第 14 章，参考文献[44]）。通过金属配合物光催化的 DNA 裂解过程有各种机制，其中包括① 从碱基到配合物激发态的直接电子转移；② 按照该配合物的氧化形式，在原位经过氧化猝灭来氧化碱基；③ 通过从配合物的三重态进行能量传递生成单重态氧来氧化碱基。

通过适当的设计已经获得 DNA 和 RNA 的选择性金属裂解剂，它们是包含具有良好插入性配体的 Ru、Rh、Co 和 Cu 的多吡啶配合物。早期的含有过渡金属的配合物，特别是钒，表现出了三种生物相关的氧化态（Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ），该配合物也可用

作 DNA 结合和裂解剂。例如,$N$-亚水杨基-α-氨基酸和菲咯啉的氧钒(Ⅳ)配合物受紫外线甚至红光照射后会引起 DNA 裂解[45]。

### 13.7.2 DNA 中光诱导的电子转移过程

虽然 DNA 的主要生物功能不是电子或空穴的转移,但是这些过程会发生,并且知道这些过程可能发生得有多快是非常重要的。事实上,DNA 的氧化损伤和修复都涉及电子或空穴的长距离转移(50～300 nm)[46]。此外,在一个众所周知的结构如 DNA 中,电荷转移机制和动力学的阐释是重要的基本理论[47]。

根据 6.4 节中的讨论,DNA 中电子或空穴的转移机制在很大程度上取决于桥态(即 DNA 碱基对)和初始状态(给体态)的相对能量水平。如果桥态在能量上大大高于初始状态,在桥态中电子或空穴不能留存,肯定会通过超交换机制发生电荷转移,也就是说,从给体到受体的一个连贯的跳跃。在这种情况下,电荷转移动力学将遵距离呈指数衰减。然而,当桥和给体水平相似时,可能发生桥态的电子或空穴的热注入。由于距离依赖的跳频机制较弱并与距离的小功率变化成反比,将发生电子或空穴的传递(见 6.4 节)。

核酸碱基的识别、组装和特异性键合性质使得多种基于 DNA 分子水平的机器快速发展(见参考文献[21]中第 13 章)。基于 DNA 的器件也用于信息处理。在这方面,一些分子生物学实验室将注意力转向开发基于寡核苷酸逻辑的应用[20]。

## 13.8 荧光

379

荧光(更准确地说,发光)被广泛应用于生物学[8]。这些应用可以依赖于检测到的生物分子的固有荧光或外源性化合物的荧光。事实上,生物分子可以用外在荧光团标记,如荧光染料、金属配合物(如镧系配合物)或量子点[48]。

一个特别重要的例子是绿色荧光蛋白(GFP)[49]。它的荧光团 4-(对羟基苯亚甲基)咪唑-5-酮的化学性质已被确定[50,51]。本质上在所有生物中,GFP 可以作为基因编码的荧光标记被表达和利用。因此多种 GFP 和类似 GFP 蛋白突变体被用来监测活体细胞中在时间和空间上不断增加的现象,如基因表达、蛋白质定位和动态、蛋白与蛋白的相互作用、细胞分裂、染色体复制、细胞内运输途径和细胞器遗传[52]。

尖端荧光技术在生命科学中正变得越来越重要[53],这些技术包括荧光显微镜、单分子荧光、荧光共振能量转移、双光子成像和荧光寿命成像。正如 14.3.5 节中详细讨论的那样,荧光传感器通常用于各种生物分析,包括血液样本。

## 13.9 生物发光

正如本章前面几节所说的,在生物界中,光以能量或信号的形式作为反应物参与各种化学反应。然而,生命系统中的化学反应可以生成光(人工的化学发光反应,见

9.4 节和 9.5 节)。动物和植物能发出可见光,在生物界中确实是一个普遍的和迷人的现象。美丽的生物发光的图片可以在网络上找到(例如参考文献[54])。

最著名的生物发光是萤火虫,但在鱼类、软体动物、蘑菇和细菌中也发现了许多其他的例子。在海洋生物中生物发光是相当普遍的,尤其是在阳光无法穿透的深水中。

有许多不同的发光染料用于生物发光,通常被称为荧光素。整体化学反应相当复杂[55],激发染料分子的形成过程至少包括一步酶催化反应,但如方案 13.2 所示,能量通常是由环状氧化物强烈地分解产生二氧化碳而得到的。在有氧气分子和 $Mg^{2+}$ 存在时,荧光素酶能催化荧光素和三磷酸腺苷(ATP)之间的反应。大多数人工化学发光反应利用的是一个简单得多的电子转移机制(见 9.4 节和 9.5 节)。生物发光已成功地应用于不同的领域,如应用于环境污染物[56]和新的生物技术工具中的生物传感器[57,58]。

380

荧光素

$O_2$, ATP, $Mg^{2+}$, 荧光素酶

二丙醇酸丙酯荧光素

$-CO_2$

氧代荧光素

$h\nu$

方案 13.2

细菌拥有群体感应能力,能通过化学信使浓度来确定局部细菌数。寄居在一些种类的鱼中的化学发光细菌能使用这种能力帮助鱼交配和狩猎、接受交换住所和食物。因为细菌发光需要很大的代价,在鱼的光组织的范围内,它们产生必要的蛋白质,只有在细菌足够多时才发出大量的光[59]。

进化过程中,生物发光的起源可能是需要相关信号,在黑暗的海洋深处,能够吸引伴侣或猎物。然而,生物发光的广泛扩散,例如在蘑菇中,可以表明,生物发光作用不仅能用作信号,也可作为一种消耗能量的方法,而不是把它当作一种破坏性局部热能保存起来。

## 参考文献

1. Wang, W., Nossoni, Z., Berbasova, T., Watson, C.T., Yapici, I., Lee, K.S.S., Vasileiou, C., Geiger, J.H., and Borhan, B. (2012) Tuning the electronic absorption of protein-embedded all-trans-retinal. *Science*, **338**, 1340–1343.

2. Sekharan, S., Katayama, K., Kandori, H., and Morokuma, K. (2012) Color vision: "OH-site" rule for seeing red and green. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10706–10712.
3. Hoang, N., Schleicher, E., Kacprzak, S., Bouly, J.-P., Picot, M., Wu, W., Berndt, A., Wolf, E., Bittl, R., and Ahmad, M. (2008) Human and drosophila cryptochromes are light activated by flavin photoreduction in living cells. *PLoS Biol.*, **6**, e160.
4. Hadlington, S. (2008) Humans may sense light through skin. *Chem. World*, August, p. 21.
5. Yoshizawa, T. and Wald, G. (1963) Prelumirhodopsin and the bleaching of visual pigments. *Nature*, **197**, 1279–1286.
6. Polli, D., Altoe, P., Weingart, O., Spillane, K.M., Manzoni, C., Brida, D., Tomasello, G., Orlandi, G., Kukura, P., Mathies, R.A. *et al.* (2010) Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision. *Nature*, **467**, 440–443.
7. Noonan, F.P., Zaidi, M.R., Wolnicka-Glubisz, A., Anver, M.R., Bahn, J., Wielgus, A., Cadet, J., Douki, T., Mouret, S., Tucker, M.A. *et al.* (2012) Melanoma induction by ultraviolet A but not ultraviolet B radiation requires melanin pigment. *Nat. Commun.*, **3**, 884.
8. Stochel, G., Brindell, M., Macyk, W., Stasika, Z., and Szacilowski, K. (2009) *Bioinorganic Photochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
9. Dondi, D., Albini, A., and Serpone, N. (2006) Interactions between different solar UVB/UVA filters contained in commercial suncreams and consequent loss of UV protection. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 835–843.
10. Wolf, L.K. (2011) Scrutinizing sunscreens. *Chem. Eng. News*, **8**, 44–46.
11. Ravanat, J.-L., Douki, T., and Cadet, J. (2001) Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components. *J. Photochem. Photobiol. B*, **63**, 88–102.
12. Zhang, R.B. and Eriksson, L.A. (2006) A triplet mechanism for the formation of cyclobutane pyrimidine dimers in UV-irradiated DNA. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7556–7562.
13. Cadet, J., Mouret, S., Ravanat, J.-L., and Douki, T. (2012) Photoinduced damage to cellular DNA: direct and photosensitized reactions. *Photochemi. Photobiol.*, **88**, 1048–1065.
14. Phillips, D. (2010) Light relief: photochemistry and medicine. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 1589–1596.
15. Honigsmann, H. (2013) History of phototherapy in dermatology. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **12**, 16–21.
16. Albini, A. and Monti, S. (2003) Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 238–250.
17. Lhiaubet-Vallet, V. and Miranda, M.A. (2006) Drug-biomolecule interactions in the excited states. *Pure Appl. Chem.*, **78**, 2277–2286.



18. De Guidi, G., Bracchitta, G., and Catalfo, A. (2011) Photosensitization reactions of fluoroquinolones and their biological consequences. *Photochem. Photobiol.*, **87**, 1214–1229.
19. Patrice, T. (ed.) (2003) *Photodynamic Therapy*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
20. De Silva, A.P. (2013) *Molecular Logic-Based Computation*, RSC Publishing, Cambridge.
21. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd edn., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
22. Yano, S., Hirohara, S., Obata, M., Hagiya, Y., Ogura, S., Ikeda, A., Kataoka, H., Tanaka, M., and Joh, T. (2011) Current states and future views in photodynamic therapy. *J. Photochem. Photobiol. C*, **12**, 46–67.
23. Ethirajan, M., Chen, Y., Joshi, P., and Pandey, R.K. (2011) The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and

photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 340–362.

**24.** King, A. (2012) Making Light Work. *Chem. World*, April, pp. 52–55.

**25.** Dai, T., Tegos, G.P., Zhiyentayev, T., Mylonakis, E., and Hamblin, M.R. (2010) Photodynamic therapy for methicillin-resistant Staphylococcus aureus infection in a mouse skin abrasion model. *Lasers Surg. Med.*, **42**, 38–44.

**26.** Eichner, A., Gonzales, F.P., Felgentrager, A., Regensburger, J., Holzmann, T., Schneider-Brachert, W., Baumler, W., and Maisch, T. (2013) Dirty hands: photodynamic killing of human pathogens like EHEC, MRSA and Candida within seconds. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **12**, 135–147.

**27.** Ozlem, S. and Akkaya, E.U. (2009) Thinking outside the silicon box: molecular AND logic as an additional layer of selectivity in singlet oxygen generation for photodynamic therapy. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 48–49.

**28.** Sortino, S. (2012) Photoactivated nanomaterials for biomedical release applications. *J. Mater. Chem.*, **22**, 301–318.

**29.** Brieke, C., Rohrbach, F., Gottschalk, A., Mayer, G., and Heckel, A. (2012) Light-controlled tools. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8446–8476.

**30.** Ciesienski, K.L. and Franz, K.J. (2011) Keys for unlocking photolabile metal-containing cages. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 814–824.

**31.** Deiters, A. (2010) Principles and applications of the photochemical control of cellular processes. *ChemBioChem*, **11**, 47–53.

**32.** Ciesienski, K.L., Hyman, L.M., Yang, D.T., Haas, K.L., Dickens, M.G., Holbrook, R.J., and Franz, K.J. (2010) A photo-caged platinum(II) complex that increases cytotoxicity upon light activation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2224–2228.

**33.** Warmutha, R., Grell, E., Lehn, J.-M., Bats, J.W., and Quinkert, G. (1991) Photo-cleavable cryptands: synthesis and structure. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 671–681.

**34.** Sortino, S. (2010) Light-controlled nitric oxide delivering molecular assemblies. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2903–2913.

**35.** Wecksler, S.R., Mikhailovsky, A., Korystov, D., Buller, F., Kannan, R., Tan, L.-S., and Ford, P.C. (2007) Single- and two-photon properties of a dye-derivatized Roussin's red salt ester ($Fe_2(\mu\text{-}RS)_2(NO)_4$) with a large TPA cross section. *Inorg. Chem.*, **46**, 395–402.

**36.** Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., and Albini, A. (2009) Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1999–2011.

**37.** Boyle, M., Sichel, C., Fernández-Ibáñez, P., Arias-Quiroz, G.B., Iriarte-Puña, M., Mercado, A., Ubomba-Jaswa, E., and McGuigan, K.G. (2008) Bactericidal effect of solar water disinfection under real sunlight conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **74**, 2997–3001.

**38.** Kositzi, M., Poulios, I., Malato, S., Caceres, J., and Campos, A. (2004) Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Res.*, **38**, 1147–1154.

**39.** Serpone, N. and Emeline, A.V. (2012) Semiconductor photocatalysis — past, present, and future outlook. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 673–677.

**40.** Teoh, W.Y., Scott, J.A., and Amal, R. (2012) Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 629–639.

**41.** Kisch, H. (2013) Semiconductor photocatalysis — mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 812–847.

**42.** Tryk, D.A., Fujishima, A., and Honda, K. (2000) Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochim. Acta*, **45**, 2363–2376.

**43.** Skorb, E.V., Antonouskaya, L.I., Belyasova, N.A., Shchukin, D.G., Möhwald, H., and Sviridov, D.V. (2008)

382

Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified $TiO_2$ and $TiO_2$:$In_2O_3$ nanocomposite. *Appl. Catal. B*, **84**, 94–99.

44. Armitage, B. (1998) Photocleavage of nucleic acids. *Chem. Rev.*, **98**, 1171–1200.
45. Sasmal, P.K., Patra, A.K., Nethaji, M., and Chakravarty, A.R. (2007) DNA cleavage by new oxovanadium(IV) complexes of N-salicylidene α-amino acids and phenanthroline bases in the photodynamic therapy window. *Inorg. Chem.*, **46**, 11112–11121.
46. Genereux, J.C. and Barton, J.K. (2010) Mechanisms for DNA charge transport. *Chem. Rev.*, **110**, 1642–1662.
47. Venkatramani, R., Keinan, S., Balaeff, A., and Beratan, D.N. (2011) Nucleic acid charge transfer: Black, white and gray. *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 635–648.
48. Pepperkok, R. and Ellenberg, J. (2006) High-throughput fluorescence microscopy for systems biology. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **7**, 690–696.
49. Nienhaus, G.U. (2008) The green fluorescent protein: a key tool to study chemical processes in living cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8992–8994.
50. Shimomura, O. (1979) Structure of the chromophore of Aequorea green fluorescent protein. *FEBS Lett.*, **104**, 220–222.
51. Tsien, R.Y. (1998) The green fluorescent protein. *Annu. Rev. Biochem.*, **67**, 509–544.
52. Special Issue on The discovery and development of the green fluorescent protein, GFP (2009) *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2813–2967.
53. Petty, H.R. (2007) Fluorescence microscopy: established and emerging methods, experimental strategies, and applications in immunology. *Microsc. Res. Tech.*, **70**, 687–709.

383

54. Bioluminescence *http://www.lifesci.ucsb.edu/~biolum/* (accessed 3 September 2013).
55. Navizet, I., Liu, Y.-J., Ferré, N., Roca-Sanjuán, D., and Lindh, R. (2011) The chemistry of bioluminescence: an analysis of chemical functionalities. *ChemPhysChem*, **12**, 3064–3076.
56. Steinberg, S.M., Poziomek, E.J., Engelmann, W.H., and Rogers, K.R. (1995) A review of environmental applications of bioluminescence measurements. *Chemosphere*, **30**, 2155–2197.
57. Roda, A., Pasini, P., Mirasoli, M., Michelini, E., and Guardigli, M. (2004) Biotechnological applications of bioluminescence and chemiluminescence. *Trends Biotechnol.*, **22**, 295–303.
58. Amato, I. (2006) Luminous with promise. *Chem. Eng. News*, **4**, 69–73.
59. Everts, S. (2006) Bacterial conversations. *Chem. Eng. News*, **23**, 17–26.

385

# 14 光化学与光物理的技术应用

## 14.1 引言

目前的科学文献表明，随着新分子、新材料和新应用的发展，光化学和光物理的前沿继续拓展。毫无疑问，在技术发展过程中，光化学和光物理将起到迅速崛起的重要作用。本章阐述光化学和光物理的应用，解决实际生活中的问题，涵盖各种命题：光致变色化合物、荧光传感器(包括它们在多领域的用途，例如风洞、温度计、血液分析物测试，以及爆炸物检测机和化学战剂的检测)、荧光增白剂、大气光化学、太阳能电池(光伏电池、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池)、电化学荧光材料(LED、OLED、LEC)、工业产品的光化学合成以及关于聚合物与光之间作用的大量应用。在这部分中，一方面，光作为一种工具用于聚合物合成、聚合物涂层固化、聚合物光解，同时也是聚合物性质改变和老化的主要因素。另一方面，聚合物被用来利用光，例如作为芯材的光导板、非线性光学材料，以及有机太阳能电池。

光化学与光物理的其他应用，分散在本书中其他部分，尤其是第 11、13、15 章。

## 14.2 光致变色

光致变色(见 10.3.1 节)是光吸收引发的，在一个方向或两个方向上的可逆的化学转变[1,2]。大约 1960 年左右，人们认识到这种变色现象有相当大的商业利益，从那时起，大部分的研究一直在工业化的实验室进行着。

按照光致异构体的热稳定性，光致变色体系可分为两类：

386

- T 型(热可逆型)，光致异构体受热恢复到最初的形式；
- P 型(光化学可逆型)，即使在升温的情况下，光致异构体也不能回到最初的结构。

光致变色化合物应用最广泛的种类(如图 14.1 所示)是二芳基乙烯[3]、俘精酸酐[4]、偶氮苯[5]、螺吡喃和螺噁嗪[6]，以及花色基元[7]。只有俘精酸酐和二芳基乙烯衍生物两类是 P 型化合物。

设计和合成光致变色分子是目前深入研究的课题。它们用于制作可变透射性的光学材料，例如光致变色眼镜、眼用透镜、防护透镜、滤光器、智能窗和成像

387

设备。其他商业性应用包括建筑物内提供隔离光线的建筑塑料和温室，用于文件的光致变色墨水(如护照)，展示色彩可逆变化的纸巾和包装、化妆品、衣服及玩

二芳基乙烯

俘精酸酐

偶氮苯

螺吡喃

螺噁嗪

花色基元

图 14.1 光致变色化合物中的重要种类

具[8]。从纳米技术来看,光致变色分子可以作为各种过程的光开关(见第 10 章和第 16 章)。

用在眼科产业上的光致变色分子是 T 型分子,而且大多数可以购买的光致变色染料也是 T 型分子。它们必须满足下列条件① 经过光照,在聚合物基体上发生从无色到有色的高效光反应,有较高的光转化效率;② 高摩尔吸收系数的有色分子形式吸收带跨越整个可见光区,因此呈现灰或褐色,而无色分子形式仅在紫外区有吸收;③ 适当可逆的热反应速率可以在光强度突然下降时防止视力损伤,并且在强光下强烈着色;④ 两种光致变色体系的光稳定性;⑤ 在聚合物机制上的溶解度。获得与上述必要条件相匹配的光致变色体系不是一件容易的工作,同时这种光致变色体系显示从无色形式到灰色或褐色的形式过渡。萘并吡喃[见式(14.1)]是最常用的。

$$\xrightleftharpoons[h\nu',\ \Delta]{h\nu} \tag{14.1}$$

一种更难完成的过程就是将相似着色/脱色速率和抗疲劳性的不同光致变色染料相混合。眼用透镜的一大缺陷是大部分的汽车挡风玻璃中含有聚乙烯醇缩丁醛内层，其中包含紫外吸收剂，使光反应变慢。

在线性聚合物中，包含合适的光致变色基团，那么光致变色转换可能诱导构象变化。这些基团的转变伴随着极性、黏度、体积、电导率和其他性质的变化（见参考文献[9]的第 5 章）。

光致变色分子的潜在应用是有关信息储存的进一步小型化（见 10.3.1 节和 16.9 节）。在这个领域，单分子荧光开关起着根本性的作用[10]。通过把开关元件减小到分子尺寸，计算机的存储器密度可以增加几个数量级，并且电源输入显著减小[11,12]。基于衍射限制的光电考虑，使用光致变色材料可以提供的储存容量达到 $2\times10^9$ bit·cm$^{-2}$，但是其他技术可以大大提高分辨率。基于光致变色储存的其他优势是有一个简单的读出装置、光学复制的可能性、选择性擦除和重写设备。

388

## 14.3　荧光传感器

### 14.3.1　基本原理

荧光传感器[13-15]（有时候也称荧光化学传感器）是简单分子，而更多是超分子体系，它们是由以下三部分组成（如图 14.2 所示）：① 选择性捕获目标化合物的受体分子；② 一个报告基团（荧光团），一旦结合目标物，它的光物理性质就会改变；③ 一个将受体与荧光指示基团连起来的桥基。结合分析物后可以引起发光强度、发光带位置、激发态寿命和荧光各向异性的变化（图 14.2 中示意性地表示）。如果两个不同的发射频带中存在游离和结合的形式，就可以建立比例测量传感器，定量测定分析物。荧光信号很方便监测，因为发射测量是敏感的、低成本的，而且很容易进行。

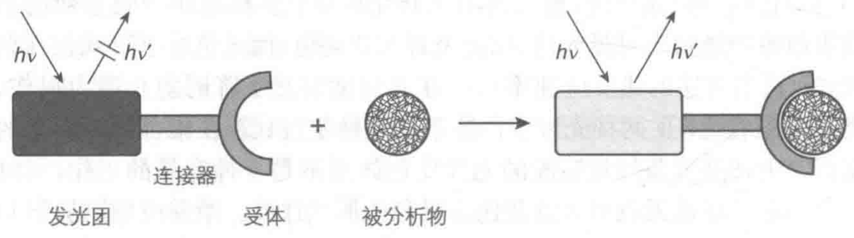



**图 14.2　由一个发光体、一个接收器和一个连接器组成的发光传感器的工作原理**

金属离子在荧光传感器领域起着重要作用：它们是最常见的基质，一些金属配合物可以用作阴离子和中性分子的受体，而且其他金属配合物组成了荧光报告基团。

有几个荧光传感器是基于荧光开关的，是通过光诱导电子转移（PET）过程引起的，如图 14.3 所示。发光体是一个潜在的荧光团（如蒽分子），其荧光激发态从附加的供电子受体（例如一个氨基）的 HOMO 轨道（最高已占轨道）通过 PET 机理被猝灭。当电子给体的 HOMO 轨道连接了一个电子受体（以氨基为例，连接了一个质子或金属离子），就可以观察到荧光，这是因为给体的 HOMO 轨道能量被降低，电子转移过程不能发生。 389

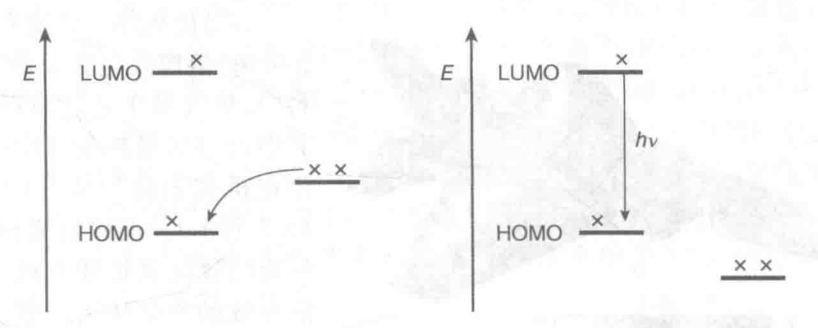



图 14.3 发生在发光传感器中的光诱导电子转移示意图

### 14.3.2 信号放大

在设计合理的枝状化合物及聚合物中，包含大量的荧光基团，底物的协调能够导致大量荧光团的激发态猝灭，从而提供信号放大的可能性（如图 14.4 所示）。例

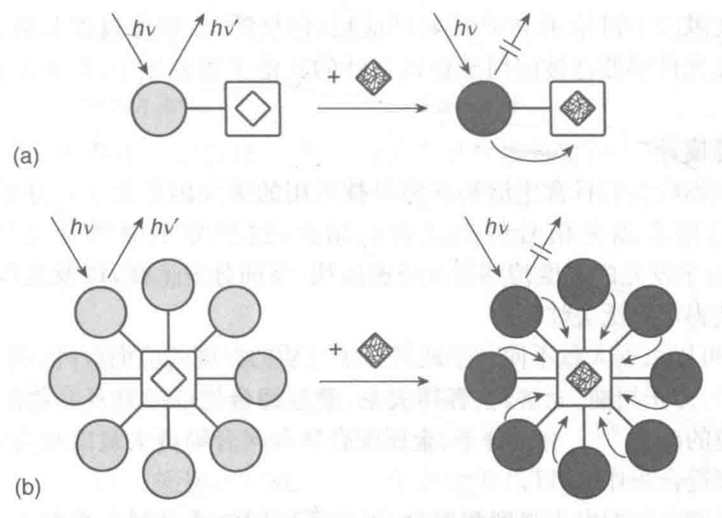



图 14.4 根据分析物结合(a) 传统发光传感器和(b) 带有信号放大的信号输出对比[(b)中为了简单起见，激发和发射过程只显示一个荧光团][16]

如，在第四代聚丙烯酰胺枝状化合物上，外部修饰 32 个丹酰基团，同时内部包含 30 个脂肪胺基团，当一个 $Co^{2+}$ 离子与枝状物结合上后，所有的丹酰基的强的荧光都被猝灭[16]。这种原理的一个重要应用就是构建放大的荧光聚合物，它能够用在爆炸材料的高效传感器上[17]（见 14.3.7 节）。

硅纳米颗粒也已经被用在融合荧光传感器和获得型号放大技术上。

### 14.3.3 风洞研究

在风洞研究中，通过压敏涂料(PSP)的手段使机翼或模型车表面的压力分布可视化，这是基于氧猝灭荧光原理的一个有趣应用[19]。

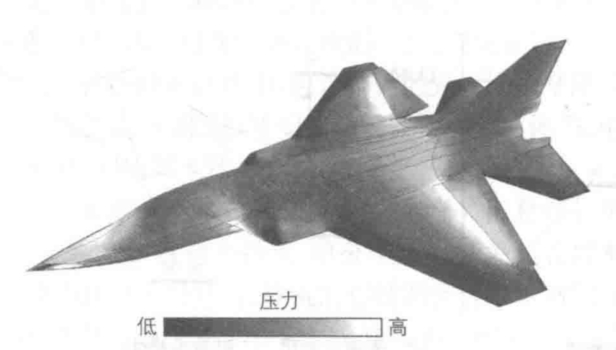



图 14.5 压敏涂料涂覆的飞机模型进行风洞实验

容易被氧猝灭的发光团（如铂卟啉）溶解在包含聚合物的涂料中，氧气易于透过涂料，而且其中的溶剂易挥发。涂料被喷涂在机翼表面形成涂层（如图 14.5 所示）。按照伯努利原理，气流的效应就是降低机翼表面的有效的空气压力。聚合物中的氧气浓度被空气压力降得越低，其发光越亮。CCD（电荷耦合装置）相机拍摄的静止空气中的发光强度与气流中的发光强度的比例可以提供机翼表面的压力图。

390

在高速风洞试验中，被检测物表面会出现大的温度梯度。如果压力分布成像，这种效应必须被补偿，因为大多数氧敏化探针易于热猝灭。

391

参考文献[20]讨论了 PSP 的实际应用，包括测量、成像过程和数据分析的特殊技术。发光传感器已被应用于数以百计的其他工程领域中，如显示钢结构的腐蚀状况[21]。

### 14.3.4 温度计

温度是影响我们日常生活和许多科技应用的重要因素之一。分子对热响应，而且将温度信息以光信号的形式发送出去，这种分子叫作发光分子温度计(LMT)。由于发光的温度传感器反应速度快、空间分辨率高，以及远程处理安全，因此它们获得了广泛关注。

LMT 可以依据大量不同分子或超分子性质的温度效应而设计，例如体系内交叉（间交叉）、分子扭曲、光解、主客体关系、激基缔合物或激基复合物的形成，以及黏度和环境的改变[22]。有机分子、金属配合物和聚合物等大量的化合物所表现出的性质可能适合用作 LMT。

升高温度会影响发光强度和寿命，因为无辐射弛豫机制在高温下成为主导机制（见 3.6.3 节）。具备高温系数的荧光材料是热成像荧光粉。它们组成了强大的无机陶瓷化合物，例如掺杂发光稀土离子的 YAG（钇铝石榴石），覆盖了从室温到

1 000℃以上的温度范围。

在一些情况下,LMT 是基于荧光与非辐射过程中的竞争。一般地,所涉及的交叉过程的速率常数可以通过阿伦尼乌斯方程来描述。相应地,发射状态的寿命 $\tau$ 可以被表达为

$$\frac{1}{\tau}=k_0+k_1\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{14.2}$$

其中,$k_0$ 代表激发态失活的与温度无关的衰减速率,$k_1$ 是指前因子,$\Delta E$ 是发光态与失活态之间的能级差。这样看来,测量荧光衰减需要相对较长的时间,而基于发光强度的方法更合适,尤其对大面积或梯度温度的测量。然而,发光强度也受发光体的数量、激发功率和样品的形态的影响。这些缺点削弱了精确度,进而限制这些技术的一般应用。为了改进发光温度计的性能,已经开发出基于两种发光化合物发光强度比的体系。在这些体系中,收集数据之前,两种化合物理化性质的差别可能需要额外校准。 392

有几个 LMT 的例子值得关注。例如,**1** 的 Ni(Ⅱ)的配合物由一个四齿大环附带一个萘的发色团组成,在乙腈中呈现高、低自旋态的平衡混合物[见平衡式(14.3),其中 S 代表溶剂分子][23]。

NH N NH HN

**1**

$$[Ni(\mathbf{1})S_2]^{2+} \rightleftharpoons [Ni(\mathbf{1})]^{2+} + 2S \tag{14.3}$$

高自旋八面体 低自旋平面正方形

在这个平衡过程中,从高自旋态到低自旋态是吸热的过程,因此高温时高自旋态的比例变低。萘的荧光在两种状态下都被结合 Ni(Ⅱ)的大环部分猝灭,但是猝灭效率是不同的。因此,Ni(Ⅱ)的荧光强度与温度有关。这种温度计是有趣的,在温度较高时荧光强度增加,然而大部分 LMT 则与其相反。 393

另外一个例子是二芘-1-苯基(2,4,6-三异丙基)硼烷化合物 **2**[24],一个 TICT(扭曲的分子内电荷转移)分子(见 4.5 节)由两个高荧光的芘基团电子给体与一个高电子受体的硼原子相连接构成。这个化合物发出的光来自热平衡过程中分子内电荷转移(CT)(绿色光)和芘的局部激发态(蓝色光)。两种激发态发射都具有非常高的发光量子产率(0.6~0.8)。两种激发态的相

B

**2**

对浓度取决于温度，绿色发光在低温下占主导地位。化合物**2**能溶于2-甲氧乙醚中，2-甲氧乙醚是一种熔点相对低而沸点高的化学稳定的液体。这种温度计可以用在宽的温度范围内(−50～100℃)，具有高稳定性和可逆性。使用这种温度计，发射光谱或颜色与温度值相关。颜色可以被肉眼直接观察或被相机拍摄到，便于大面积原位测量或梯度温度测量，精度在2℃以内。这种液态温度计可以制作成各种形式，适用于不同的研究领域。

### 14.3.5 测试血样分析物

在分析化学中，尤其是在生物应用方面，如果荧光传感器和一个光纤头相连，那它经常称为光极。

迅速变化的血液分析物的分析对充分评估、稳定和管理危重病人是至关重要的。传统上，这些分析物要在大型台式电极分析仪上进行分析确定。光极已经逐步取代电极去测量血液分析物，因为光学传感技术展示出精确性和稳定性，比利用电化学传感器的最好的传统技术还要更好[25]。对接近病患床边的护理点检测需求(如在救护车里)一直持续不断地促进便携检测系统的发展，这些便携检测系统利用小的、一次性的传感器，能够快速且准确地进行全血分析。

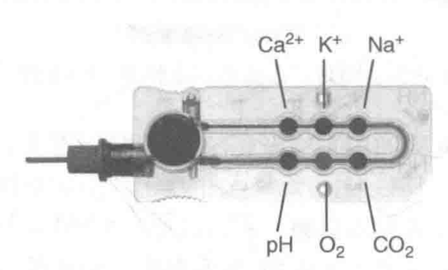



**图 14.6 通过荧光检测血液分析物的一次性墨盒**[25]

所谓关键护理分析物，包括 $H^+$、血中的气体($O_2$ 和 $CO_2$)、电解质($Na^+$、$K^+$、$Ca^{2+}$ 和 $Cl^-$)和某些代谢产物(葡萄糖、乳酸、尿素和肌酐)。在光极设备中，荧光传感器必须单独固定在一个平面的、刚性且透光的支撑架上，或者，用在体内时放在光纤的顶端。市售的分析仪可以在一次性的检测盒中测试几种分析物，不到30 s即可提供一份病患状况分析图(如图14.6所示)。

394

图14.7表示的是分别用于指示血液分析物中 $Na^+$、$K^+$ 和 $Ca^{2+}$ 水平的分子。这三个分子利用4-氨基萘二甲酰亚胺作为荧光团，它可以抵抗水解和光降解。这三个传感器表现出很强的荧光，可以用蓝光LED激发。受体部分与阳离子可逆性的结合可以致使相邻4-氨基萘二甲酰亚胺荧光团的绿色荧光增加。通过协调金属离子，从受体到荧光团的光诱导电子转移致使的猝灭被禁止。以上三个传感器在亲水环境中满足系统要求的选择性。

通过荧光指示染料8-羟基芘-1,3,6-三磺酸可测试血液中氢离子的浓度(pH)，该染料在水溶液中去质子化形式显示出荧光，而质子化形式没有荧光。测定 $CO_2$ 的光极使用同一指示剂染料监控pH，但是必须用膜覆盖传感层。膜层阻止氢离子和其他离子的通道，使其不能进入传感器，但允许 $CO_2$ 通过，并形成碳酸。$O_2$ 的光极是基于氧气猝灭了荧光染料结合的总血红蛋白测量系统。

发展高灵敏度和选择性的传感器用于环境和生物样品分析是一个重要的研究领域。尤其是利用稀土掺杂转换的纳米粒子(见专栏6.1)正获得越来越多的关

图 14.7 用于测定血液中(a) $Na^+$,(b) $K^+$和(c) $Ca^{2+}$的荧光分子



注,因为它们允许使用近红外光(NIR)进行激发,即使完全没有荧光背景的样品,用近红外光激发也能有很强的发光,例如血清。

氧气传感器关注度最高,因为氧气浓度不仅在生理学和生物学方面而且在生物技术、食品科学、海洋,以及大气和空间研究方面起着根本性的作用。通过将优化的成像系统与专门设计的铂-卟啉和香豆素-343 构成的双光子增强型磷光纳米探针相结合的氧传感器,对氧气在脑血管和组织的双光子高分辨率的测量已成为可能。该方法测量深度可达 250 μm,亚秒级的时间分辨率和低探针浓度要求[26]。

一种新型光学传感器巧妙地结合激发、上转换,随后发光再激发其他种类,然后氧气猝灭它们的发光。二极管激光器产生的红外 980 nm 激发光[见式(14.4)],在 $NaYF_4$ : Yb,Tm 上进行上转换。产生的蓝光[475 nm,见式(14.5)]用于光激发溶解在乙基纤维素中的环状金属铱离子配合物[$Ir(Cs)_2(acac)$][Cs 为 3-(2-苯并噻唑)-7-二乙氨基-1-苯并吡喃-2-酮,acac 为乙酰丙酮][见式(14.6)]。反过来,配合物发出的绿光[568 nm,见式(14.7)]被分子氧猝灭[见式(14.8)][27]。结合上转换的纳米棒和指示 pH 的荧光染料以及基于离子交换机制的金属离子传感技术的光极也已经被开发出来[28]。

$$[NaYF_4 : Yb,\ Tm] + 2h\nu(980\ nm) \rightarrow {}^*[NaYF_4 : Yb,\ Tm] \tag{14.4}$$

$${}^*[NaYF_4 : Yb,\ Tm] \rightarrow [NaYF_4 : Yb,\ Tm] + h\nu(475\ nm) \tag{14.5}$$

$$[Ir(Cs)_2(acac)] + h\nu(475\ nm) \rightarrow {}^*[Ir(Cs)_2(acac)] \tag{14.6}$$

$${}^*[Ir(Cs)_2(acac)] \rightarrow [Ir(Cs)_2(acac)] + h\nu(568\ nm) \tag{14.7}$$

$$^{*}[Ir(Cs)_2(acac)] + O_2 \rightarrow [Ir(Cs)_2(acac)](\text{氧气猝灭}) \qquad (14.8)$$

### 14.3.6 探测化学战剂

超过 165 个国家签署的禁止化学武器公约减少了化学战剂使用的风险，然而，在 2013 年 8 月，化学武器又出现在叙利亚战场，同时涉及化学武器的恐怖袭击也被日益关注。实际上所有的分析技术都被用于化学战剂的检测，其中，最常用的手段是气相和液相色谱，而且荧光也是一种重要的手段[29]。

图 14.8 是沙林、索曼和塔崩三种有机磷化合物的结构式，可作为超强的神经毒剂使用。还显示了在本研究领域而不是药剂本身在明显原因下使用的类似化合物的化学式。

荧光检测这类化合物的一般机理包括荧光探针在亲电试剂部分发生亲和进攻，以形成磷酸酯，从而通过抑制氮原子电子向荧光团转移的光诱导电子转移效应产生信号(如图 14.9 所示的例子)[30]。

396

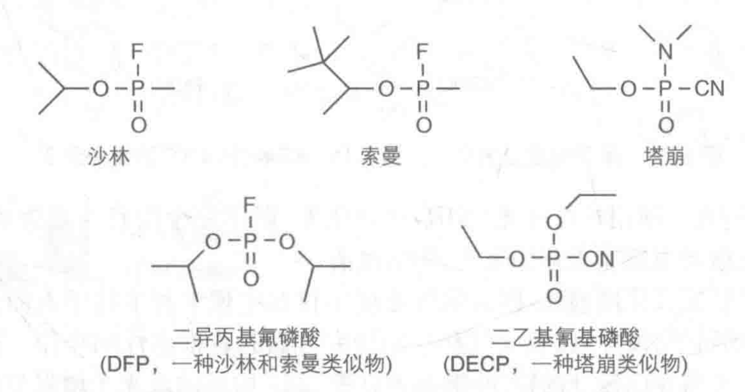



**图 14.8 神经毒气沙林、索曼和塔崩以及它们的类似物的化学式**

**图 14.9 磷酰基神经毒剂的荧光检测：参与 PET 猝灭胺的磷酸化产生荧光**[30]

硫芥子气(SM)又称芥子气和它的两个类似物的化学式如图 14.10 所示。自从 20 世纪初，SM 已经频繁应用于大规模军事和民用目标，造成了数百万人员伤亡。与其他化学战剂相比，硫芥子气更易于制备，恐怖组织和流亡政府使用这种化合物严重威胁社会和国家安全。

和任何传统分子识别位点一样，神经毒剂由于缺乏高效的亲和位点，这样设计一个对 SM 的荧光检测方法很有挑战性。然而，有两种快速、高选择性和灵敏度的荧光检测方法已被设计出来。一种方法是基于二硫醇与上述 SM 的模型化合物

2-氯乙基乙硫醚(CEES)的反应形成受体,该受体与 $Cd^{2+}$ 有很高的亲和力(如图 14.11 所示)。这个受体能够将 $Cd^{2+}$ 从 4-甲基七叶亭与 $Cd^{2+}$ 的配合物(ME)中取代出来,ME 是一个有强荧光的分子,一旦与 $Cd^{2+}$ 配合,荧光就会消失[31]。这个方法已经成功用于物体表面及土壤样品中该类模型化合物的检测。

397

第二种方法也是基于取代法传感检测的概念,依赖于这样的事实:即当一个丹磺酰基的荧光团通过一个咪唑基连接至金纳米粒子上,其荧光通过一能量传输过程而猝灭。SM 的模拟物 CEMS 的硫原子对金有很强的亲和力,功能化的金颗粒一接触到 CEMS,就导致吸附着的荧光团脱附,发出荧光(如图 14.12 所示)[32]。

硫芥子气(SM)
2-氯乙基乙硫醚 (CEES,一种硫芥子气类似物)
2-氯乙基甲硫醚 (CEMS,一种硫芥子气类似物)

图 14.10 硫芥子气和它的两个类似物的化学式

二巯基化物 + 2 CEES → 受体

受体 + $Cd^{2+}$-ME 配合物(不发光的) → $Cd^{2+}$-受体配合物 + 自由 ME(发光)

图 14.11 基于荧光的硫芥子气类似物 CEES 的检测方法[31]

带有猝灭荧光团的金纳米粒子 + CEMS → 带有CEMS的金纳米粒子 + 自由发光荧光团

图 14.12 利用金纳米棒检测硫芥子气类似物 CEMS 的方法[32]

### 14.3.7 检测爆炸物

爆炸物继续是恐怖与毁灭青睐的武器。在机场和其他涉及国家安全的重要场所，未发现的爆炸物一直都是主要的安全隐患，同样在战场上地雷和其他爆炸装置的检测也是至关重要的。此外，据估计数千万具有杀伤性的地雷布置在世界各地，且由于实战操作发射爆炸武器而污染的土地达数千平方公里。由于低金属含量和外部干扰，常规的检测技术是昂贵、耗时和复杂的。

398 许多炸药是高度硝化的有机化合物，如硝基芳族化合物、硝胺和硝酸盐(如图14.13所示的例子)。因此，它们是缺电子分子，利用这种属性，通过PET来猝灭荧光。常规的荧光猝灭是所结合的单个爆炸物分子只猝灭本身结合的发色团。使用荧光单元阵列，其中任何激发的荧光团可以被单个分子的猝灭经阵列放大而获得放大信号(见14.3.2节)[33]。

(a) TNT (b) RDX (c) PETN

图 14.13 一些常见的爆炸分子

399 例如，这个放大产生在基于化合物 **3** 的共轭聚合物中，五蝶烯基团阻止聚合物链的强烈聚集，从而阻止了自猝灭过程，同时允许蒸气猝灭分子的渗透。当光吸收之后，激发态或激子沿着或在聚合物链上扩散，在这里它们可能遭遇目标分析物。分析物使移动的激子发生无辐射去激活，从而终止材料的荧光。由于激子在其寿命期间采样许多聚合物链，少量的分析物可猝灭许多聚合物薄膜的荧光，该放大策略提供了气相检测所需的高灵敏度。在适当设计的聚合物中，多维激子传输允许高效放大，这对于成功的超痕量检测是至关重要的。

**3**

这种AFP概念已被用来构建名为Fido的市售装置，当共聚物薄膜接触到三硝基甲苯(TNT)的蒸气时，此装置就会实时监测薄膜的荧光强度。这些不受场地限制、操作简单且轻便的装备对TNT炸药具有飞克级灵敏度，在场地检测地雷的测试中，与那些经过训练的犬科动物相比，这些装置展示出对爆炸物的灵敏度与选择性，是有史以来最佳爆炸物蒸气实时检测方法。

1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)是恐怖行动中所使用的塑料炸药中的主要成分。由于它低的蒸气压和不利的还原电位，使其比TNT更难检测。

目前许多研究正在致力于寻找 AFP，能够去检测 RDX 和其他爆炸物(如季戊四醇四硝酸酯，PETN)。关于这点，最近交联亚苯基亚乙烯基聚合物[35]和纳米纤维膜[36]已经成功地被应用。同时也发现 RDX 和 PETN 曝光后会裂解，其片段可以通过 9,9-二取代的 9,10-二氢吖啶荧光指示进行检测[37]。

## 14.4 荧光增白剂

光学增亮剂(OBA)有时被称为荧光增白剂(FBA)，是能在电磁波谱的紫外和紫色区域吸收光、并重新发射可见光的分子。通常，它们可增亮颜色或掩盖黄色，常被用于成型的热塑性塑料、薄膜和片材、透明和着色油漆、涂料、印刷油墨、合成革、紫外线示踪剂、黏合剂及纤维。

但是，最重要的工业应用是加入洗涤剂中作荧光增白剂。它们也用于造纸工业去掩盖纤维的黄色色泽。通过对材料发射自然蓝色光的量进行调整，加入发射蓝色荧光的添加剂达到增白效果。当蓝色荧光多于弥补自然光的吸收造成的黄颜色，该材料表现出蓝色反射，商业上指示为“比白更白”的效果。衣服用荧光增白剂处理后会显得更白更亮，当然，它们不一定是更干净。

400

光学增亮剂不吸收可见光，却对近紫外区域的光有高吸收，并且在可见光区的合适部分有较强的发射频带，以加强所希望的颜色。当然，它们也应该是光稳定、无毒的，能够黏附到底物上，并且可以生物降解。现在已经有数百种增白剂。造纸、纺织和去污剂所用的 FWA 的市场被二和四磺化的三唑-二苯乙烯类和二磺化的二苯乙烯联苯控制着。增亮剂愈来愈多地用于颜色校正和高级化妆品的添加剂(香波、护发素和眼霜)。

荧光增白剂不容易生物降解，对环境的真正的潜在影响尚不清楚。因此，减少使用荧光增白剂是明智的。

## 14.5 大气光化学

### 14.5.1 涉及氧气的自然过程

光化学反应起到了决定性的作用。我们目前的生存依赖于臭氧层隔绝了太阳紫外线中的短波辐射，而且被臭氧吸收的太阳光又成为大气层中众多反应的能量源泉。因此，大量的研究集中于大气层中臭氧浓度和海拔分布情况的测量和解释。在约 27 km 高度，臭氧浓度达到最大值，以至于臭氧层通常被描述成集中于距地面 25～30 km 处大气平流层中的一层。

值得一提的是，臭氧是波长小于 240 nm 的紫外线光解氧分子而成的：

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O \tag{14.9}$$

$$O_2 + O \rightarrow O_3 \tag{14.10}$$

臭氧本身吸收较长波段的光线，$\lambda < 300$ nm，所以只有一小部分来自太阳的、威胁生命的紫外线到达地面。一旦吸收光，臭氧就会分解：

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \tag{14.11}$$

然后，氧原子与臭氧反应又生成氧分子：

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \tag{14.12}$$

这些反应维持着三种形成氧的平衡，O、$O_2$ 和 $O_3$。然而，这种平衡被人类活动排放到大气中的化学气体打乱，尤其是氮氧化物和氯氟烃(CFC)。

401

### 14.5.2　臭氧层空洞

分子氮 $N_2$ 是空气的主要成分，它是一种非常稳定和化学惰性的物质。可是，它能和氧气反应形成各种氧化物($N_2O$、NO、$NO_2$，经常标记为 $NO_x$)。特别地，$N_2O$ 来自农业活动，而 NO 和 $NO_2$ 则形成于内燃机等高温的燃烧过程中。这些化合物可经历几个光致或热诱导的反应，例如：

$$N_2O + h\nu \rightarrow NO + N \tag{14.13}$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O \tag{14.14}$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2 \tag{14.15}$$

反应式(14.15)和(14.16)经过链式机理破坏臭氧：

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{14.16}$$

氯氟烃类(CFC)，特别是氟利昂($CF_2Cl_2$)，作为制冷剂、发泡剂和药用推进剂，已广泛使用了几十年。当它们被排放进入大气层，最终进入高空，在那里与上层大气中可利用的短波紫外光发生光解反应：

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + Cl \tag{14.17}$$

然后这个卤素原子以链式反应破坏臭氧：

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \tag{14.18}$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2 \tag{14.19}$$

这个链式反应更危险，因为它消耗了氧原子，从而阻止了臭氧的形成[见反应式(14.10)]。由于大气环流的原因，臭氧层破坏在南极平流层尤为明显(臭氧层空洞)。

地面增加的紫外辐射对人类健康的影响一直是大众对臭氧层空洞的主要关注方面。紫外辐射预期也会影响重要的作物种类，如水稻。经过长期艰苦的国际谈判，大多数国家已经签署协定禁止生产排放氯氟烃类气体。某种程度上说，氯氟烃已经被危害性较小的氢氯氟烃类所替代(HCFC)，但是，从那时起发现这些化合物是温室气体，其温室效应是 $CO_2$ 的 2 000 倍。因此，一些发达国家禁止使用了

HCFC,同时用一些物质作替代,例如有专利保护的无氯的 HFC。由于替代物过于昂贵,在一些发展中国家仍在使用 CFC 和 HCFC。

## 14.6 太阳能电池

402

### 14.6.1 无机光伏(PV)电池

太阳能电池是一种将光能直接转换成电能的电子设备。无机光伏电池有时候称为经典光伏电池或者简单光伏电池,是由包括硅、GaAs、CdTe 或 $CuInSe_2$ 的半导体材料构成的[38]。

硅是应用最广泛的材料,硅原子最外层有四个电子,它们与晶格中四个其他硅原子构建共价化学键,所以不存在自由电子。一经吸收合适波长的光后,一些电子从价键泵送至晶体导电带上,然后硅材料就变成了导电材料(见 3.8 节)。掺杂硅晶格允许有效利用上述外部刺激性导体。生产 n 型硅材,用外层具有五电子的原子替换微量的硅原子(约百万分之一),这种典型的原子就是磷。据统计,这些原子仅被四价的硅原子包围,多出一个备用电子,这个电子就需要更少的能量被释放,进而流转出晶体。一个类似的概念驱动了 p 型掺杂硅材的生产:利用三价硼进行掺杂,这就促使硅晶格中出现了“空穴”。为了不产生混淆,值得说明的是,n 型和 p 型半导体材料都是电中性的。

制造太阳能电池(如图 14.14 所示),一片 n 型材料(如磷掺杂)必须和一片 p 型材料(如硼掺杂)紧密贴在一起,以使 n 侧的“自由”电子进入 p 侧填充“空穴”。在界面上,那些最初中性掺杂原子将变成带正电荷或负电荷。实际上,电子跨越 p－n 结发生迁移,也就使得 p 型掺杂材料出现净的负电荷(最初标有“正电性”的一侧变成负电性),同时等量的正电荷平衡性地出现于 n 型掺杂材料中。这种自发的过程产生的电场在给定点上将阻止更多的电子跨过 p－n 结去填充 p 侧的“空穴”。本质上就得到一种设备,它阻止电子流向一个方向,而产生二极管。对于硅二极管,内置的电位约为 0.6 V。

403

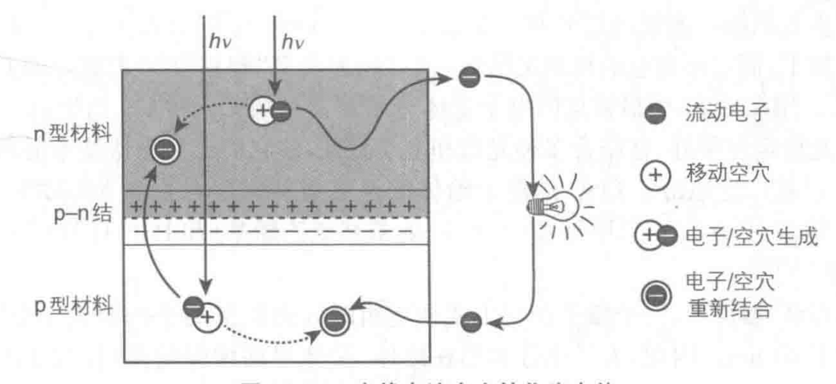



图 14.14 光伏电池中光转化为电能

当光激发使 p-n 结附近 p 侧的硅原子的一个电子获得自由，这个电子会被电场中正电极吸引，穿过 p-n 结，流向 n 型材料。通过连接电池两侧，远离结节，电子被迫流出电池，产生从 n 侧到 p 侧的电流，从这个过程可以提取有用功。

实用的太阳能电池的转换效率主要与具体的能带间距的宽度有关。光子携带的能量低于电池材料的能带间隙就完全被浪费：它们可能穿出了电池或者完全转化成内热。高于能带间隙的光子充分利用仅有的一部分能量释放出电子，剩余的能量以热能丢失(Shockley 和 Queisser 限制[39])。这个物理性的局限使单晶硅太阳能电池的理论最大效率降低到约 30%。克服局限，并更高效地利用太阳能的最有希望的策略之一是使用所谓的多结(或串联)电池，其中连接两个或以上的电池结，针对太阳光谱的特殊部分的光线，每一结具有优化的能带间隙[40]。

聚光光伏(CPV)系统使用透镜或者曲面镜把大量的阳光集中在非常小的光伏电池上。依靠使用活跃的材料和光学元件，其聚光水平高达普通绝缘材料的数百倍。散热对 CPV 至关重要，目的是保持设备性能甚至避免热破坏。目前，聚光光伏系统已经取得高于 40%的能量转换效率[40]。

### 14.6.2 有机太阳能电池(OSC)

OSC 也被称作塑料或聚合物太阳能电池，它基于发生在两种不同材料界面处的电荷转移，即电子给体(D)和电子受体(A)，在两者的接触面上，它们构成了与之前所述的“无机”半导体 p-n 结相似的物质。然而，OSC 中电流的生成完全不同于“经典”无机太阳能电池。后者是经光照分别直接生成了导体内的自由电子、空穴，以及价带。相比之下，OSC 中给体(最常见)或供体吸收光产生的激发态是分子的，因而是束缚的激发态，通常称作激子。这本质上是一个电子-空穴对，它可以重组去发光或发热，或者更有用的是迁移到界面处并产生 $D^+$ 和 $A^-$ 的分子种类。因此，从激发到电荷分离过程时间更长，同时损失效率。给体激发之后(通常是单重激发态)会依次发生：① 能量迁移到靠近 D 种类的包含 D 和 A 的界面区域；② 激发的 CT 配合物形成，$D^+/A^-$；③ CT 配合物激发态的热或电子弛豫；④ CT 配合物激发态进化分离出的电荷，与定域在受体材料和给体空穴内的电子形成电荷对。所得到的电荷最终移向对应的电极，生成光伏电流。

404

有机太阳能电池领域近几年成长显著[41,42]。OSC 特别引人注意的不仅仅是它易于加工，而且还有它的机械灵活性，这可能为大型“塑料”PV 表面印刷开辟了道路[43]。用在 OSC 中最常见的电子受体分子是富勒烯 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 衍生物[44]。这些碳球光稳定性很好，并结合多种光谱和电子特性，使它们成为光伏技术的理想材料[45]。已被广泛地用于 OSC 的电子给体的是有机共轭聚合物如 MDMO-PPV {聚[2-甲基-5-(3,7-二甲氧基)]-1,4-亚苯基亚乙烯基}和 P3HT[聚(3-己基-2,5-噻吩)][46]。

在 OSC 器件中，一个激子在它生成和重组时间内扩散的平均距离非常短，典型的少于 10 nm。因此，为了充分利用在给体-受体界面增强的离解，激子的产生尽可能接近异质结。此外，电子和空穴间应该存在连续的导体通路直通电极。最

初，给体和受体之间的物理接触被制成一个约 100 nm 厚的给体-受体膜的简单双层堆栈。现在，OSC 用无序的大块异质结来制作，其中供体和受体紧密结合形成纳米级别的互穿相网络（如图 14.15 所示）。



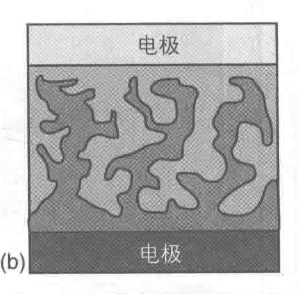




**图 14.15 有机太阳能电池：(a) 电子给体 D 和电子受体 A 双分子层堆积；(b) 互相穿插的大块异质结的理想图片**

405

有机材料强的光吸收可以构建超薄器件（小于 100 nm）。迄今为止，大部分使用的有机材料是空穴型导体，有大约 2 eV 的 HOMO - LUMO 光学能带间隙，这与硅和无机薄膜电池的能带间隙相比高得多，进而很大程度上限制了太阳光谱的采集。最近，更多复杂、稳定的低能带间隙的材料已被合成出来。它们的转换效率超过 10%[40]。人们一直在追逐用串联策略提高 OSC 的效率，那意味着使用两个或更多的互补带隙的子电池。

现在 OSC 技术所面对的主要挑战是稳定性问题。有机材料在性质上比无机材料更容易受到化学、光化学及物理降解作用的影响。

### 14.6.3 染料敏化太阳能电池(DSSC)

太阳能不仅能在固态光伏器件（如图 14.14 所示）中直接被转化为电能，而且能在光电化学电池中进行该过程，光电化学电池也称作 Grätzel 电池，以首次发现它的瑞士科学家命名（如图 14.16 所示）。这些电池的原理是基于那些能够利用阳光的染料敏化宽能带间隙的半导体[47,48]。最近，量子点敏化也可以实现这个过程[49,50]。

染料敏化太阳能电池的工作原理如图 14.16(a)所示。器件包含有高比表面积的纳米半导体 $TiO_2$ 电极，以及浸润在含有氧化还原电解质溶液中的对电极。光敏化剂(P)通过一些吸附基团[—COOH、—$PO_3H_2$ 或—$B(OH)_2$]连接到半导体表面。敏化剂吸收光后被激发到激发态。激发态的染料以飞秒到皮秒的速度将电子注入半导体导带[如图 14.16(a)中步骤①所示]。氧化态染料被电解质还原（步骤②，与背电子复合过程相竞争，步骤④），然后扩散到对电极。在开路条件下，两个电极之间产生光生电动势。在闭路条件下产生光生电流。大量的光敏化剂，尤其是钌-噻吩系列化合物已经被广泛研究。这一系列中最有效的光敏化剂带有 $NCS^-$ 以及二取代的 2,2′-联吡啶配体[如图 14.16(b)所示]。这一系列的化合物在可见光区有强烈的吸收。不同黏度以及电解质的溶液也被应用在电池中，目前为止，最有效的是含有 $I_3^-/I^-$ 的乙腈溶液。

406

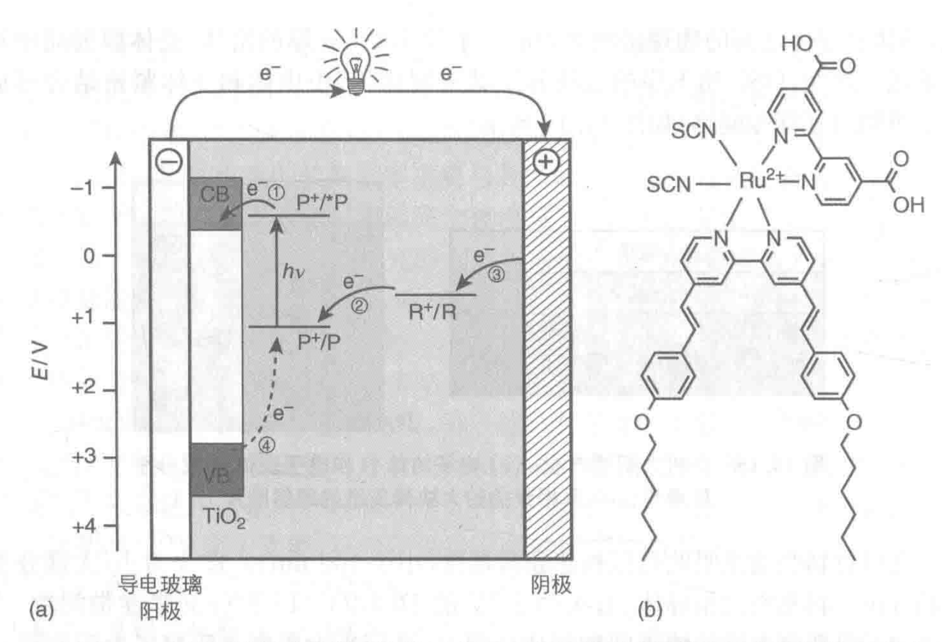



**图 14.16 (a) 染料敏化太阳能电池的工作原理(P 是连接半导体电极的敏化剂,R 是电子继电器分子;电位值参比 NHE);(b) Ru-少吡啶类型的光敏剂的例子**

在 DSSC 的示意图中,电池的吸收谱按半导体的能带分离出来,因而电池的敏感性更容易和太阳光的谱带相匹配。电池的效率取决于几个过程的动力学,如电子跨过染料- $TiO_2$ 和染料-中继分子界面的方式,以及电荷通过染料、$TiO_2$ 和电解质的方式。迄今被报道的全球最大的效率是 12.3%,这是一块 2 cm×2 cm 的电池,用 Zn(Ⅱ)卟啉作为敏化剂[52]。最近,有机金属卤化物钙钛矿作为新的高能敏化剂应运而生,通过用对介孔金属氧化物膜中形成的钙钛矿颜料连续蒸镀的方法实现了约 15%的效率[53]。DSSC 已经可以由商家提供得到。

初始看上去,染料敏化太阳能与 11.2 节中讨论的自然光合作用系统大不相同。然而,仔细看确实很相似。DSSC 显然基于光致电荷分离[如图 14.16(a)所示]。从这个观点来看,它们可以视为异构的"准三元"器件,其中半导体表面作为初级受体,电解质作为次级给体。因为在三元器件中,电荷分离和能量转换的效率关键在于前进过程和电荷重新结合步骤之间的动力学竞争。光合作用系统与此的主要差别仅仅是在电荷分离状态的氧化还原电势的能量没有被储存在随后反应的产物中,而是被利用去产生光电流。

407

## 14.7 电致发光材料

### 14.7.1 发光二极管(LED)

LED 是各种无机半导体材料(如 GaAs、AlGaAs 和 InGaN)由电致发光原理制备而成的电子器件。它们是基于半导体二极管基础之上的,在二极管中,电流产生

电子和空穴。当电子重新结合一个空穴后，它的能量降低，并且以光子的形式释放出能量。发射光的波长和颜色依赖于材料所形成的 p-n 结的能带间隙。很明显，无机光伏电池(如图 14.14 所示)和 OLED(如图 14.17 所示)基于相同的原理：一种合适的化学材料内光能和电能的转化。

单独的 LED 发出的光是单色的，器件要发出白光就必须联合单色的红、绿和蓝三种颜色的 LED 或者使用单色的蓝光 LED 去激发荧光粉，反过来荧光粉发出白光。后者的设计方法更常见。白光 LED 的效能快速提升，尤其是因为它的耐用性：如今高质量的商业化的 LED 比紧凑型的荧光灯(CFL)具有更高的效能，而且到 2020 年有望达到 200 $lm \cdot W^{-1}$，大大超过所有其他的常规照明技术[54]。

### 14.7.2 有机发光二极管(OLED)

基于有机化合物的 LED 称作有机发光二极管(OLED)[55,56]。在一个典型的 OLED 器件中，铟锡氧化物(ITO)用作透明阳极电极，一种蒸发金属被用作阴极。然后，能够电子传输和发光的有机化合物层被沉积在透明的基底上。有机化合物层的数目和类型取决于被选的材料和制作方法。最后，整体密封起来，防止水和氧气的进入。电子的注入通过使用低工作性能的金属或者化学 n 型掺杂的电子注入层来实现，这两者在空气中都不稳定，需要严格地封装。

408

正如 LED 和 PV 相类似一样，OLED 和 OSC 器件也是相关联的。OLED 最简单的物理性能最好通过检验只使用单一有机层的最简单的类型来阐明。四步清晰的过程如图 14.17 所示。当一个合适的偏差被应用，电子从阴极注入有机材料的 LUMO 轨道(见步骤 1a)，同时空穴从阳极注入 HOMO 轨道(见步骤 1b)。当运输者被注入后，它们在外加电场的作用下通过分子向分子的对电极漂移(见步骤 2a 和 2b)。如果一个电子和一个空穴相遇，它们就会结合在一起形成分子激发态(激子)，该激发态可以辐射失活从而产生一个光子。相比于 LED，OLED 的特征是电荷载体的数量级的移动性更低，因为在有机材料中电子的状态是高度局域化的。

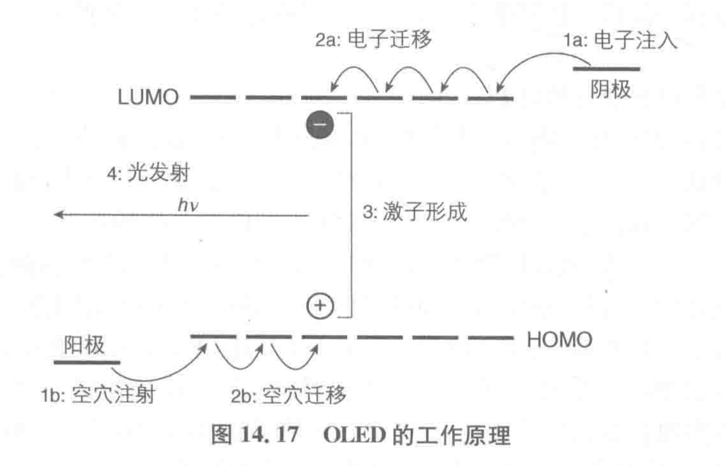



图 14.17 OLED 的工作原理

OLED器件的量子效率(发射的光子数量/注入的电子数量)可以表示为:

$$\Phi_{\mathrm{OLED}}=\eta_{\mathrm{rec}}\eta_{\mathrm{em}}\eta_{\mathrm{ext}} \tag{14.20}$$

$\eta_{\mathrm{rec}}$ 是电子和空穴相遇形成的激子的分数。没有相遇的电子和空穴迁移到对电极上消失。

$\eta_{\mathrm{em}}$ 是指激发态的荧光效率。在有机材料中,电子和空穴结合产生单重态或三重态,其概率分别是25%和75%。为此,可以方便地依靠三重态的发光,可是,大部分有机化合物的三重态本身效率很低,而在一些金属配合物如金属卟啉或环状金属配合物中三重态可能有较高的效率(见8.5节)。通过设计有机分子使其单重态和三重态之间存在一个小的能带间隙,这样可以获得非常高的荧光效率(大于90%),从而促进从非发光的三重态到短暂荧光的单重态之间的高效上转换[57]。

$\eta_{\mathrm{ext}}$ 是指从聚合物层(折射率为1.5~2.0)到环境(折射率为1)的光"提取"效率。这个效率通常低于1,而且是OLED中能量损失的主要因素之一。从小分子到枝状聚合物和聚合物,各种材料都可以使用。当然,发射出的光的颜色取决于激发态的能量。

409

OLED技术用在商业方面,如用于移动电话显示器、便携式数字媒体播放器、车载收音机、数码相机和电视屏幕。因为OLED可以应用到柔性塑料基板上,越来越多的商业应用正在开发中,例如弯曲屏幕电视。OLED也可以通过喷墨打印机印刷在任何合适的基材上。

OLED是表面光,而LED是点光源。OLED比LED效率低且寿命短,目前它们比高性能的荧光灯和LED灯更贵。OLED是自然散射光源,期望能找到与它们独特的性质(例如灵活性)相关的应用。它们在照明领域中确实打开了新的应用,例如光砖、光隔墙和作为只有在黄昏能够发光而白天能作为窗户的透明光源。OLED也可以融合在室内设计中创造革命性的照明设计。OLED的高生产成本和多层蒸镀过程与器件严格封装需求相关,是阻碍这项技术渗透照明市场的两个主要因素。

### 14.7.3 发光电化学电池(LEC)

近年来,发光电化学电池(LEC)作为一种固态照明的选择应运而生。LEC基于通过湮没机制[见9.5节例(a)]的电化学发光,不是用在溶液中,而是用在固态器件里面。固态和溶液电致发光的主要区别在于传输介质的性质。在溶液中,氧化和还原的物质移动(通过扩散和/或迁移实现),而在凝固相中电荷的传输引起激发态的形成,这个过程必发生,除了通过电子/空穴跳跃传输电荷的方式之外。

正如图14.18所示,一个LEC中只有一个光电电子活性层夹在两个电极之间。在活性层中,当外部施加偏压时离子被置换。这种设置使得在空气中稳定的金属中能够实现有效的电子和空穴注入。与OLED相比,LEC ①"开"电压更接近光学带隙,而且对薄膜的厚度依赖程度低;② 有更简单的架构;③ 从溶液中被提

取;④ 不依赖于空气敏感的电荷注入层或电子注入的金属层,因此要求不那么严格的包装程序。

LEC 的发光材料是共轭的发光聚合物[58]或是离子型过渡金属配合物(iTMC)[59]。第一类是指聚合物- LEC(PLEC);第二类通常是指 iTMCLEC[60],其没有相分离的难题而且比 PLEC 的器件构造更简单。在 LEC 中,Ir(Ⅲ)的环状金属配合物(见 8.5.2.3 节)是迄今最常用的一类 iTMC。

410



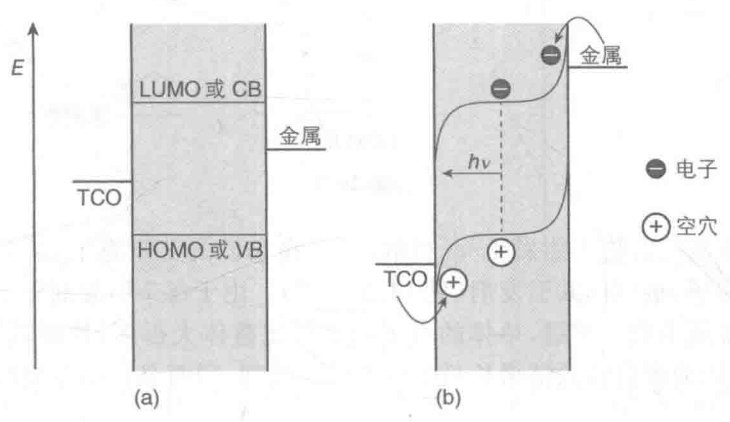




**图 14.18 (a) 没有应用偏差和(b) 有应用偏差的 LEC 设备的示意图**

LEC 的工作原理基于以下事实:通过施加偏压,发光层的离子得以分离,从而使电子和空穴的注入障碍减少。的确,对于基于金属 $M^{n+}$ 的配合物[61],一旦施加了正向偏压,对离子漂移向阳极(ITO),它们积累并且随着金属 $M^{(n+1)+}$ 的生成在 $M^{n+}$ 的 HOMO 轨道上引起空穴注入障碍的降低。同时,未补偿的 $M^{n+}$ 离子在阴极附近的存在增强了电子注入,这导致 $M^{(n-1)+}$ 的形成。随着越来越多的对离子在阳极积累,电子和空穴的注入都被加强,产生的电流也增强。当电极附近的离子达到平衡分布时,稳定状态就出现了,这是由施加电压和器件中离子与电荷的库仑相互作用决定的。同时,注入的电子和空穴朝相反电极迁移。$M^{(n+1)+}$ 和 $M^{(n-1)+}$ 的电子转移重新结合产生发光,这个过程中会生成配合物的激发态 $^*M^{n+}$。然而,反应机理的详细内容仍是讨论的障碍[62]。

一个重要的缺点是发光的诱导期(导通时间)长,但是,一些将此过程缩短到几秒钟的方法已经实现[60]。鉴于生命周期的可持续性与日俱增,而且在设计和制造新产品特别是那些含有稀有元素的产品上的资源利用效率,LEC 的简单构造可能在拆卸和回收方面提供优势,就中期至长期而言,将进一步增强它们成功应用于市场的前景。

411

## 14.8 聚合物与光

### 14.8.1 光聚合

聚合反应的光引发剂是在光的作用下产生自由基分子,例如,酮能进行有效的α-裂解(见7.4节)。正如方案14.1所示,产生的自由基与烯烃单体加成,如丙烯酸甲酯,并随后启动单体的聚合。

$CH_2OH$ $h\nu$ $CH_2OH$ X X 聚合物 $HOH_2C$ X

方案14.1

其他羰基化合物不能发生α-裂解,但是在它们的三重态下,从另一个分子中提取氢原子,被称作共引发剂(见14.8.5节)。由于每个引发剂分子都能促使单体单元加成为聚合物链,单体的量子产率要比整体大得多;然而,这样的加成不受控制,因为聚合物的链增长只受终止反应限制,即两个自由基反应产生闭壳型分子。

有几个金属配合物可用于诱导自由基聚合(见参考文献[9]的第10章)。像$TiO_2$和CdS无机半导体,一经曝光,通过产生$HO^{\cdot}$自由基,引发不饱和化合物的聚合。在合适的共引发剂的存在下,用可见光激发染料,它就可以通过电子转移机制促使聚合。例如,亚甲基蓝在叔胺的存在下激发产生氨基阳离子自由基,该自由基失去一个质子,得到α-氨基自由基,进而引发聚合反应。几个其他类型的光聚合引发机制已被了解。(见参考文献[9]的第10章)

### 14.8.2 光降解

聚合物光降解的问题是相当普遍的。我们必须意识到,在工业化规模下制备的聚合物会不可避免地包含杂质点,正是这些杂质大大影响了聚合物的光化学性质。除了聚合反应过程中所用的未反应的引发剂和催化剂,以及痕量的溶剂和水之外,在所有聚合物中出现的主要杂质就是未反应的单体本身。甚至,在氧气存在下,聚合反应就不能进行,氧会进攻正在增长的聚合物的随机位点而产生过氧化物、过氧化氢和羰基化合物。这些副产物能吸收入射光,导致聚合物的最终降解。

412

### 14.8.3 商业聚合物的稳定性

任何聚合物都不能承受长时间暴露于太阳光辐射之下。因此,在许多工业上应用聚合物的情况下,都非常关注阻止光致损伤。由于不相溶性的原因,许多塑料

并不适合在其表面涂漆以阻止环境因素的破坏。所以,保护聚合物防止光降解要依赖于添加剂,即光稳定剂。大多数情况下,要使用两种类型的光稳定剂,一种作为内部过滤器或激发态猝灭剂,另外一种作为自由基清除剂。第一种作为添加剂的分子是在小于 360 nm 的区域具有高的摩尔吸光系数,该波长区域的阳光破坏性最大。在一些这样的光稳定剂中,如 2 -羟基二苯甲酮,通过分子内质子转移(PT),其单重激发态经历非常有效的非辐射失活,即皮秒时间尺度内发生的一个可逆过程(见方案 14.2)。



方案 14.2

另一种光化学稳定剂,就是猝灭杂质点因吸收光而产生的激发态,这种稳定剂其实不太重要,除非添加的浓度很高,因为聚合物中添加剂扩散速度很慢。

第二种类型的添加剂,即自由基清除剂,通常是基于 2,2′,6,6′-四甲基哌啶结构的大位阻胺(位阻胺光稳剂,HALS)。涉及 HALS 的反应机理还没有完全阐明(见参考文献[9]的第 9 章)。

413

### 14.8.4 光化学固化

固化是指通过聚合物链而交联的聚合物材料干燥或硬化的术语。紫外线的光化学固化在时间、成本和品质方面都有明显优势。这种技术广泛应用于涂布各种基材,包括纸木、塑料和金属(见参考文献[9]的第 11 章)。光学和机械性能可以通过涂层来修改,例如,介孔材料可以用此法制成防透性的。光化学固化的一个优势在于定位照射及形成图像。

光化学固化依赖于光诱导聚合。有机材料以液体形式应用,其液体可以是黏的。随后的光照导致聚合或聚合物的交联而形成坚硬的固体材料。

光化学固化一个重要的领域就是牙胶[63]。光固化性的牙科预防和恢复性制剂是由丙烯酸、填充剂如超细二氧化硅、一种自由基引发剂体系的单体和低聚物的酯混合组成的。由氩离子激光器发出的 488 nm 的光照射完成固化。这个过程是由一个二酮激发发起的(例如樟脑醌,最大吸收在 468 nm),该二酮与胺发生氢转移(例如 $N$ -苯基甘氨酸)产生自由基,从而促进丙烯酸酯单体的聚合。

### 14.8.5 其他光诱导过程

光与适当设计的聚合物之间的相互作用可以发生各种有趣的过程，现在对其中一些做一简单介绍。在环戊二烯基阴离子存在下，二茂铁衍生的单体被阳光激发后能够发生活性聚合[64]。可以通过使用基于 *N*-杂环卡宾的光致变色催化剂得到环酯的光开关控制的开环聚合[65]。金属超分子聚合物能通过曝光来修补。经紫外线照射，激发态的能量转化为本地的热量。金属配位键的暂时的解离允许聚合物快速而高效地修复缺陷，因为光可以局部地施加到受损部位，在原则上，对象可以在负载的条件下得以修复[66]。包含光响应的偶氮苯基团的聚合物能够像尺蠖一样"行走"[67]。包含螺吡喃单元的聚合物对机械力做出响应时发生电环化开环，由此产生的花青素分子色彩鲜艳，当聚合物被机械力压至破坏点时，就会在聚合物中产生红色或紫色色调[68]。

414

### 14.8.6 光刻

光刻(或光学可视技术)是利用光在固体表面以宏观、微观，甚至至纳米级水平设计创造模型的过程(见参考文献[9]的第 9 章)。如图 14.19 所示，这个过程利用了一个名叫光抗蚀剂的材料，光透过掩膜照射材料后，它或许降解变得更易溶(正模式)，或者交联变得不溶解(负模式)。经过一个合适的变化，基片上层未被光抗蚀剂保护的区域会被除去(蚀刻)，随后剥离光抗蚀层。传统的光刻法中，衍射限制了分辨率到所用光波长的四分之一。直到最近基于单色引发和失活的聚合技术出现，通过 325 nm 光的照射，具有伸缩性分辨率特征的制造已达到沿光轴方向低至 36 nm 的最小尺寸特征水平。这可通过利用热稳定的光致变色分子膜贴于光抗蚀剂上面而获得[69]。目前，工业化规模上使用非常昂贵的极端紫外线(193 nm)能提供 22 nm 的环形线，预计到 2014 年将下降到 14 nm 以下。使用不同的掩膜，所谓的多模式技术包括双频光抗蚀剂的单次曝光和同一抗蚀剂的多重曝光已成为可能[70]。

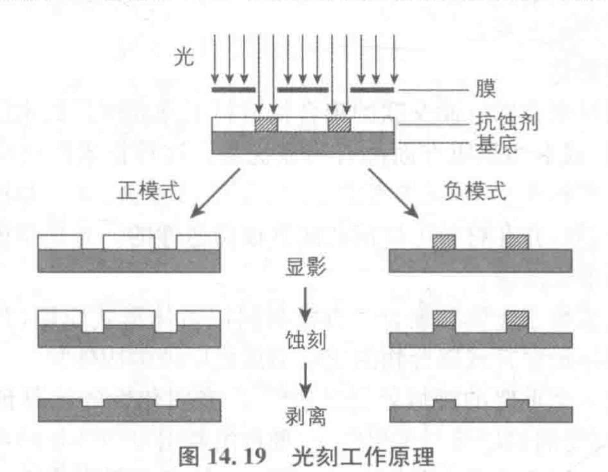



图 14.19 光刻工作原理

最早的光抗蚀剂是由光交联而成的不溶性聚合物构成的(负模式)。如今，在半导体技术中最重要的成像系统是基于酚醛树脂的正功能化的系统。典型的商业

配方由苯酚-甲醛聚合物(电木)构成,包含高比例的对甲酚部分和溶解抑制剂(重氮萘醌)。经过光照后,重氮萘醌放出氮气和重排产物,已形成羧酸,在碱性显影剂中,加速了晶片的上涂层的曝光区域的溶解(见方案 14.3)。

415

$h\nu$, $-N_2$ → → $H_2O$ → COOH

**方案 14.3**

### 14.8.7 立体光刻技术

立体光刻技术允许制作来自计算机辅助设计(3D CAD)绘制的产物和设备的固体、塑料、三维原型或模型。该过程涉及用激光束击打盛有光固化液的大桶(见参考文献[9]的第 11 章)。在计算机指导下,光束勾勒出一个形状。无论光何时击打液体,都能快速聚合使液体固化。由于这个过程被限制在薄层中,那么三维塑料模型是构建在层与层生长的过程中的。这是靠稳步降低桶内移动式工作台或外部储存器不断向桶内泵入单体来实现的(如图 14.20 所示)。

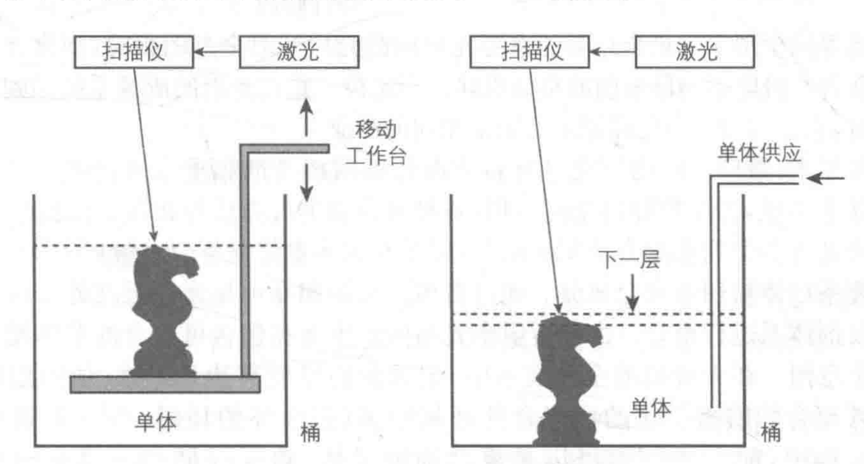



**图 14.20 立体光刻的工作流程**

立体光刻技术是一种添加制造工艺[71],然而大多数的加工过程是从固体块上去除材料消减的过程。立体光刻技术的优点是速度快,有制造各种各样形状的可能性。目前,最大的立体光刻机能生产 2 m 以上的单件。相关技术是选择性激光熔融,添加制造过程,这个过程使用 3D CAD 数据做自动化信息源,同时用高能激光束形式的能量,通过将细金属粉末融合在一起进而制造三维金属件。三维打印机和扫描仪预计在下一次创新中起到重要作用,因为“原子是局部的,而比特是全球化的”:即运送材料的成本高,而传输信息的成本却很低[72]。

416

### 14.8.8 全息术

“全息”一词源自希腊单词ὅλος(全部)和 γραφή(写),意味着全部总记录。全息

图是使用闪光灯照亮图景，然后将信息印在记录媒介上而记录下来的，照片多数以这种方式记录。然而，全息术包括记录被物体散射的完整波场，换言之，物体所衍射的光波的相位和振幅都要记录。这有别于传统的成像技术，如照相。照相只是记录了原始图景的强度分布，因此，所有来自物体不同点光波相对相位的信息都丢失了。由于记录媒介只对光强度做出响应，全息术将相位信息转换成强度变化。这是通过使用相干光照结合干涉技术来完成的（见参考文献[9]的第 11 章）。

图 14.21 示意性地表示出全息图如何被写入的。由激光器产生的光线同时落在目标物和镜子上。物体散射的光波和镜面反射的光波通过产生局部折射率调制（相位全息图）和吸收系数调制（振幅全息图）而在检测板上生成干涉图样。记录媒介必须将原始干涉图样转换成一种光学元素，这种元素可以按照原始光场强度成比例地对入射光束的振幅或者相位进行修改。

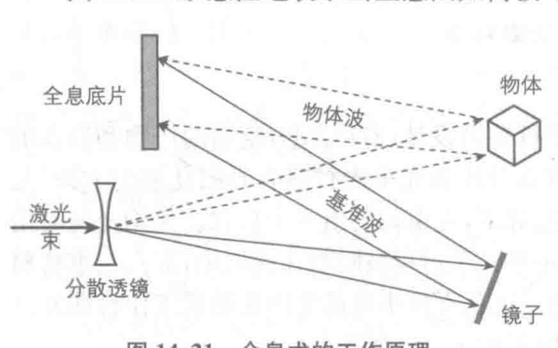



**图 14.21 全息术的工作原理**

417

当等同于用来记录全息图的参考光束的激光束照射全息图板时，图像被记录后会获得一份原始物体波前的精确重建。当定位于重建光束的成像系统拍到原始图景时，它会“看到”与已经记录的完全相同的画面。

多年来，最广泛使用的全息材料为卤化银照相乳剂和重铬酸盐明胶。在过去的几十年里，为了实际的全息应用，各种聚合物的配方已经出现。虽然生产者没有公开有关的商业配方的精确组分，但是在大多数情况下，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯系单体被用作聚合成分。通过自由基机制和在可见光和近红外光区域操控引发剂体系进行聚合。由于折射率光栅的产生而在包含可聚合的单体配方中形成全息图。在大规模的全息技术中，记录板的厚度高达几毫米，使用能够发生开环聚合的阳离子化的可聚合的环氧单体（三个环的环醚）[73]。在这样大量的矩阵中，配方中物质可以是聚合物或晶体，数据存储在三维空间是可能的。

全息发现了一个非常广泛的应用。有几家公司生产全息图用于图形艺术、安全保卫和商品认证设备。光聚合物全息图被用来展示手机和其他电子产品。其他应用则关注高分辨率和多重成像。

在当前以磁和传统光光学数据储存所主导的数据储存领域中，全息数据储存[74,75]是一种有潜力的技术。磁和传统光光学数据储存依靠在记录媒介表面将个别比特储存为明显的磁和光的变化。全息数据储存记录信息贯彻了媒体空间，能够利用不同角度的光在同一区域记录多重图像。除此之外，磁和光数据储存以线性模式在一个时间段内记录 1 比特信息时，全息储存能够以平行模式记录和读出数百万比特的信息，这使得数据传输速度比传统光储存时快得多。

固态存储系统，磁性硬盘驱动器和在线存储继续争夺客户的注意力。固态存储器非常适合移动应用，因为它们不包含任何机械部件，并以一个紧凑的方式构建。全息数据存储在专业环境中的长期归档具有最佳前景，不仅初始价格，而且运营成本和转换成本都起关键作用[75]。

## 14.9　光化学合成

光化学反应涵盖了最广泛的化学过程的范围，其中一些完全超出了暗反应的领域。然而，工业上应用光化学去大规模合成化学物质相对不受重视，这根源于光作为能源的昂贵费用。最近，基于太阳光的绿色光化学(见第 15 章)的发展有望改变这种状况。目前，在化学工业中，光合成方法的应用大多局限于自由基反应(参见 14.8 节)。

418

### 14.9.1　聚合物的光氯化

聚合物的光氯化是由氯分子的光化学解离开始的。聚合物光氯化的目的就是改善它们对火灾环境的稳定性。只有碳原子和氢原子组成的聚合物在面对火灾时相当危险，因为在氧气存在的条件下，它们会经过燃烧形成二氧化碳和水。利用氯原子取代氢原子，减少了这类聚合物的可燃性。

NOCl $\xrightarrow{hv}$ NO˙ + Cl˙

Cl˙ / −HCl　NO˙　NO　NOH　H⁺　NH　O

尼龙−6　己内酰胺

**方案 14.4**

### 14.9.2　己内酰胺的合成

一个商业化成功的、大规模生产的例子是环己烷的光亚硝化生产己内酰胺，尽管此过程量子产率低于 1。环酰胺经开环和加成反应生产尼龙−6(见方案 14.4)。

### 14.9.3　维生素的合成

光化学合成精细化学品的代表是维生素 $D_3$ 的生产，一种广泛用于动物营养的物质(猫狗不能有效的合成维生素 D，必须从食物中摄取)。维生素 $D_3$ 的工业合成是生物合成法的完美复制，生物合成发生在人体皮肤细胞(角质细胞)中，由 7−脱氢胆固醇经 UV−B 射线照射转化而成。该光反应首先由一个六电子顺旋电环开环反应产生维生素 $D_3$ 的前体，该前体经过热引发的 1,7−氢迁移自发异构化为维生素 $D_3$(见方案 14.5)。

419

维生素 D 作为健康的补充，其效应是不确定的。根据最近的研究，维生素 D 作为具有广泛和扩大益处的营养物的观点并未得到现有证据的支持[76]。维生素 D 的既定功能仍然是保证骨骼健康。

膳食补充剂维生素 A(全反式的视黄醇)是通过叶绿素和其他化合物敏化维生素 A 的顺式异构体进行顺反异构化合成的，此异构体可以经传统合成步骤工业化生产得到。

7–脱氢胆甾醇 → hν → 维生素$D_3$前体 → △ → 维生素$D_3$

方案 14.5

### 14.9.4 香料

有时候用于香料产业的一些高成本的特殊化学品也可以通过光化学合成制备。玫瑰醚就是这样一个例子，它是在玫瑰中发现的一个单萜。该化合物具有顺式和反式两个异构体，每一个异构体都有(+)-和(−)-立体异构体。然而，只有(−)-顺式异构体具有典型的玫瑰香味。玫瑰醚是由香茅醇的光氧化进行工业化生产的。光化学反应本身就是在三重态敏化剂存在下经光照简单地产生单重态氧，例如亚甲基蓝(或者过氧化氢催化分解得到的"暗"单重态氧)(见方案14.6)。通过给双键加入单重态氧形成过氧化氢，随之还原得到相应的醇。在酸溶液中烯丙基重排，然后脱水，生成等量的顺式和反式异构体[77]。

香茅醇 → $^1O_2$ → 还原 → … → 玫瑰醚

方案 14.6

420

## 参考文献

1. Feringa, B. and Browne, W.R. (eds) (2011) *Molecular Switches*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
2. Feringa, B. (ed.) (2001) *Molecular Switches*, 1st edn., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
3. Irie, M. (2000) Diarylethenes for memories and switches. *Chem. Rev.*, **100**, 1685–1716.
4. Yokoyama, Y., Gushiken, T., and Ubukata, T. (2011) Fulgides and related compounds, in *Molecular Switches* (eds B. Feringa and W.R. Browne), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
5. Bandara, H.M.D. and Burdette, S.C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1809–1825.

6. Minkin, V.I. (2011) Photoswitchable molecular systems based on spiropyrans and spirooxazines, in *Molecular Switches* (eds B. Feringa and W.R. Browne), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
7. Pina, F., Parola, A.J., Gomes, R., Maestri, M., and Balzani, V. (2011) Multi-state/multifunctional molecular-level systems: photochromic flavylium compounds, in *Molecular Switches* (eds B. Feringa and W.R. Browne), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
8. Nigel Corns, S., Partington, S.M., and Towns, A.D. (2009) Industrial organic photochromic dyes. *Color. Technol.*, **125**, 249–261.
9. Schnabel, W. (2007) *Polymers and Light*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
10. Fukaminato, T., Doi, T., Tamaoki, N., Okuno, K., Ishibashi, Y., Miyasaka, H., and Irie, M. (2011) Single-molecule fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad: non-destructive fluorescence readout. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4984–4990.
11. Coskun, A., Spruell, J.M., Barin, G., Dichtel, W.R., Flood, A.H., Botros, Y.Y., and Stoddart, J.F. (2012) High hopes: can molecular electronics realise its potential? *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4827–4859.
12. Moth-Poulsen, K. and Bjørnholm, T. (2009) Molecular electronics with single molecules in solid-state devices. *Nature Nanotech.*, **4**, 551–556.
13. Geddes, C.D. and Lakowicz, J.R. (2005) Advanced concepts in fluorescence spectroscopy small molecules sensing, in *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York.
14. Schäferling, M. (2012) The art of fluorescence imaging with chemical sensors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3532–3554.
15. Valeur, B. and Berberan-Santos, M.N. (2012) *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, 2nd edn., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
16. Voegtle, F., Gestermann, S., Kauffmann, C., Ceroni, P., Vicinelli, V., and Balzani, V. (2000) Coordination of $Co^{2+}$ ions in the interior of poly(propylene amine ) dendrimers containing fluorescent dansyl units in the periphery. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10398–10404.
17. Swager, T.M. (2008) Iptycenes in the design of high performance polymers. *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1181–1189.
18. Bonacchi, S., Genovese, D., Juris, R., Montalti, M., Prodi, L., Rampazzo, E., and Zaccheroni, N. (2011) Luminescent silica nanoparticles: extending the frontiers of brightness. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4056–4066.
19. Gouterman, M. (1997) Oxygen quenching of luminescence of pressure sensitive paint for wind tunnel research. *J. Chem. Educ.*, **74**, 697–702.
20. Liu, T. and Sullivan, J.P. (2005) *Pressure and Temperature Sensitive Paints*, Springer, Berlin.
21. Augustyniak, A., Tsavalas, J., and Ming, W. (2009) Early detection of steel corrosion via "turn-on" fluorescence in smart epoxy coatings. *ACS Appl. Mat. Interf.*, **1**, 2618–2623.
22. Uchiyama, S., de Silva, A.P., and Iwai, K. (2006) Luminescent molecular thermometers. *J. Chem. Educ.*, **83**, 720–727.
23. Engeser, M., Fabbrizzi, L., Licchelli, M., and Sacchi, D. (1999) A fluorescent molecular thermometer based on the Nickel(II) high-spin/low-spin interconversion. *Chem. Commun.*, 1191–1192.
24. Feng, J., Tian, K., Hu, D., Wang, S., Li, S., Zeng, Y., Li, Y., and Yang, G. (2011) A triarylboron-based fluorescent thermometer: sensitive over a wide temperature range. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8072–8076.
25. Tusa, J.K. and He, H. (2005) Critical care analyzer with fluorescent optical chemosensors for blood analytes companies involved in medical. *J. Mater. Chem.*, **15**, 2640–2647.
26. Sakadzić, S., Roussakis, E., Yaseen, M.a., Mandeville, E.T., Srinivasan, V.J., Arai, K., Ruvinskaya, S., Devor, A., Lo, E.H., Vinogradov, S.A. *et al.* (2010) Two-

photon high-resolution measurement of partial pressure of oxygen in cerebral vasculature and tissue. *Nat. Methods*, **7**, 755–759.

27. Achatz, D.E., Meier, R.J., Fischer, L.H., and Wolfbeis, O.S. (2011) Luminescent sensing of oxygen using a quenchable probe and upconverting nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 260–263.

422

28. Xie, L., Qin, Y., and Chen, H. (2012) Polymeric optodes based on upconverting nanorods for fluorescent measurements of pH and metal ions in blood samples. *Anal. Chem.*, **84**, 1969–1974.
29. Kim, K., Tsay, O.G., Atwood, D.A., and Churchill, D.G. (2011) Destruction and detection of chemical warfare agents. *Chem. Rev.*, **111**, 5345–5403.
30. Bencic-nagale, S., Sternfeld, T., and Walt, D.R. (2006) Microbead chemical switches: an approach to detection of reactive organophosphate chemical warfare agent vapors. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5041–5048.
31. Kumar, V. and Anslyn, E.V. (2013) A selective turn-on fluorescent sensor for sulfur mustard simulants. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6338–6344.
32. Knighton, R.C., Sambrook, M.R., Vincent, J.C., Smith, S.A., Serpell, C.J., Cookson, J., Vickers, S., and Beer, P.D. (2013) Fluorogenic dansyl-ligated gold nanoparticles for the detection of sulfur mustard by displacement assay. *Chem. Commun.*, **49**, 2293–2295.
33. Thomas, S.W. III,, Joly, G.D., and Swager, T.M. (2007) Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers. *Chem. Rev.*, **107**, 1339–1386.
34. FLIR Fido® XT Explosives Detector, *http://gs.flir.com/detection/explosives/fido* (accessed 2 September 2013).
35. Gopalakrishnan, D. and Dichtel, W.R. (2013) Direct detection of RDX vapor using a conjugated polymer network. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8357–8362.
36. Wang, Y., La, A., Ding, Y., Liu, Y., and Lei, Y. (2012) Novel signal-amplifying fluorescent nanofibers for naked-eye-based ultrasensitive detection of buried explosives and explosive vapors. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3547–3555.
37. Andrew, T.L. and Swager, T.M. (2011) Detection of explosives via photolytic cleavage of Nitroesters and Nitramines. *J. Org. Chem.*, **76**, 2976–2993.
38. Armaroli, N. and Balzani, V. (2011) *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-powered Future*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
39. Shockley, W. and Queisser, H.J. (1961) Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510–519.
40. Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, E.D. (2013) Solar cell efficiency tables (version 41). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **1–11**.
41. Janssen, R.A.J. and Nelson, J. (2013) Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics. *Adv. Mater.*, **25**, 1847–1858.
42. Kumar, P. and Chand, S. (2012) Recent progress and future aspects of organic solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **377–415**.
43. Brabec, C., Dyakonov, V., and Scherf, U. (eds) (2008) *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
44. Kronholm, D.F. and Hummelen, J.C. (2008) Fullerene-based acceptor materials, in *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies* (eds C. Brabec, V. Dyakonov, and U. Scherf), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
45. Liu, T. and Troisi, A. (2013) What makes fullerene acceptors special as electron acceptors in organic solar cells and how to replace them. *Adv. Mater.*, **25**, 1038–1041.
46. Dang, M.T., Hirsch, L., Wantz, G., and Wuest, J.D. (2013) Controlling the morphology and performance of bulk

heterojunctions in solar cells. Lessons learned from the benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester system. *Chem. Rev.*, **113**, 3734–3765.

47. O'Regan, B. and Graetzel, M. (1991) A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal $TiO_2$ films. *Nature*, **353**, 737–740.
48. Grätzel, M. (2009) Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1788–1798.
49. Selinsky, R.S., Ding, Q., Faber, M.S., Wright, J.C., and Jin, S. (2013) Quantum dot nanoscale heterostructures for solar energy conversion. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2963–2985.
50. Kamat, P.V. (2012) Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1906–1915.
51. Bignozzi, C.A., Argazzi, R., Boaretto, R., Busatto, E., Carli, S., Ronconi, F., and Caramori, S. (2013) The role of transition metal complexes in dye sensitized solar devices. *Coord. Chem. Rev.*, **257**, 1472–1492.
52. Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H.N., Yi, C., Chandiran, A.K., Nazeeruddin, M.K., Diau, E.W.-G., Yeh, C.-Y., Zakeeruddin, S.M., and Grätzel, M. (2011) Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, **334**, 629–634.
53. Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., and Gratzel, M. (2013) Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, **499**, 316–319.
54. Committee on Assessment of Solid State Lighting; Board on Energy and Environmental Systems (BEES); Division on Engineering and Physical Sciences (DEPS); National Research Council (2013) *Assessment of Advanced Solid State Lighting*, The National Academy Press *http://www.nap.edu/catalog.php?record˙id=18279* (accessed 2 September 2013).
55. Ronda, C. (ed.) (2008) *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
56. Extance, A. (2013) Small Lights, Big Impression. Chemistry World (Jun. 2013) p. 50.
57. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., and Adachi, C. (2012) Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, **492**, 234–238.
58. Pei, Q., Yu, G., Zhang, C., Yang, Y., and Heeger, A.J. (1995) Polymer light-emitting electrochemical cells. *Science*, **269**, 1086–1088.
59. Maness, K.M., Terrill, R.H., Meyer, T.J., Murray, R.W., and Wightman, R.M. (1996) Solid-state diode-like chemiluminescence based on serial, immobilized concentration gradients in mixed-valent poly[Ru(vbpy)$_3$](PF$_6$)$_2$ films. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10609–10616.
60. Costa, R.D., Ortí, E., Bolink, H.J., Monti, F., Accorsi, G., and Armaroli, N. (2012) Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8178–8211.
61. Slinker, J., Bernards, D., Houston, P.L., Abruna, H.D., Bernhard, S., and Malliaras, G.G. (2003) Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes. *Chem. Commun.*, 2392–2399.
62. Malliaras, G.G., Slinker, J.D., DeFranco, J.A., Jaquith, M.J., Silveira, W.R., Zhong, Y.-W., Moran-Mirabal, J.M., Craighead, H.G., Abruna, H.D., and Marohn, J.A. (2008) Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells. *Nat. Mater.*, **7**, 168.
63. Braden, M., Clarke, R.L., Nicholson, J., and Parker, S. (1997) *Polymeric Dental Materials*, Springer, Berlin.
64. Tanabe, M., Vandermeulen, G.W.M., Chan, W.Y., Cyr, P.W., Vanderark, L.,

423

Rider, D.A., and Manners, I. (2006) Photocontrolled living polymerizations. *Nat. Mater.*, **5**, 467–470.
65. Neilson, B.M. and Bielawski, C.W. (2013) Photoswitchable NHC-promoted ring-opening polymerizations. *Chem. Commun.*, **49**, 5453–5455.
66. Burnworth, M., Tang, L., Kumpfer, J.R., Duncan, A.J., Beyer, F.L., Fiore, G.L., Rowan, S.J., and Weder, C. (2011) Optically healable supramolecular polymers. *Nature*, **472**, 334–337.
67. Yamada, M., Kondo, M., Miyasato, R., Naka, Y., Mamiya, J., Kinoshita, M., Shishido, A., Yu, Y., Barrett, C.J., and Ikeda, T. (2009) Photomobile polymer materials—various three-dimensional movements. *J. Mater. Chem.*, **19**, 60–62.
68. Davis, D.A., Hamilton, A., Yang, J., Cremar, L.D., Van Gough, D., Potisek, S.L., Ong, M.T., Braun, P.V., Martínez, T.J., White, S.R. *et al.* (2009) Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature*, **459**, 68–72.
69. Andrew, T.L., Tsai, H.-Y., and Menon, R. (2009) Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning. *Science*, **324**, 917–921.
70. Tremblay, J.-F. (2013) Large Wafers and Extreme Light. *Chemical & Engineering News* (Apr. 15), pp. 12–14.
71. Gibson, I., Rosen, D.W., and Stucker, B. (2010) *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Springer, New York.
72. Moody, J.B. and Nogrady, B. (2010) *The Sixth Wave*, Random House Australia, Sidney.
73. Strehmel, V. (2003) in *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, vol. **2** (ed. H.S. Nalwa), American Scientific Publisher, Steven Ranch, CA, p. 102.
74. Dhar, L., Curtis, K., and Facke, T. (2008) Holographic data storage: coming of age. *Nat. Photonics*, **2**, 403–405.
75. Bruder, F.-K., Hagen, R., Rölle, T., Weiser, M.-S., and Fäcke, T. (2011) From the surface to volume: concepts for the next generation of optical-holographic data-storage materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4552–4573.
76. Ross, A.C., Taylor, C.L., Yaktine, A.L., and Del Valle, H.B. (eds) (2011) *Dietary Reference Intakes for Calcium and Vitamin D*, National Academies Press, Washington.
77. Alsters, P.L., Jary, W., Nardello-Rataj, V., and Aubry, J.-M. (2010) "Dark" singlet oxygenation of β-citronellol: a key step in the manufacture of rose oxide. *Org. Process Res. Dev.*, **259**, 259–262.

# 15 绿色(光)化学

425

## 15.1 定义、起源和目的

绿色化学，即可持续化学，是指“减少或消除在化学产品的设计、生产和应用过程中有害物质的使用或产生”[1]的工作。

绿色化学的起源往往与近期由于污染性材料和工艺的传播而对环境造成的危害相关。事实上，可持续化学的起源可以追溯到20世纪初，当时Ciamician(见专栏11.1)指出鉴于“在实验室进行有机合成时侵蚀性试剂的使用和高温几乎是不可避免的……在使用最小限度的方法得到很大的成效方面，植物为我们树立了一个了不起的榜样”。之后他想知道自然界这种优秀的能力是基于什么原理，于是提出了“首先应该考虑酶”，酶是生物界的催化剂，他同时强调“对于植物来说有另一种试剂起到了重要作用并且值得细致地研究，那就是光”[2]。催化作用和光化学，通常组合为光催化，在绿色化学领域可谓是两种最重要的角色[3-7]。之后的几年，Ciamician基于他能够得到的所有化学品到太阳光的系统性阐述(见专栏11.1)，完成了集中的、有耐心的工作，发现了多种多样有趣的光化学过程。Ciamician的实验确实可被认为是第一个实现化学合成中“绿色”过程的尝试。不幸的是，之后的许多年没有人有兴趣对Ciamician杰出的直觉进行更深入的探索。

20世纪下半叶，部分是由于安全缺陷和环保意识缺乏而造成的(比如凯霍加河火灾、博帕尔和塞韦索意外)化学工业中的一系列悲剧性事件对化学和科学的公众舆论及态度产生了深深的影响。这些事件，伴随着人类对不可再生和污染性能源如化石染料的依赖不断增长的认识，导致了一篇来自联合国环境和发展世界委员会1987年出版的报告的产生。这实际上被认为是有关可持续发展的第一个官方报告。感谢在过去的15年中，几个研究组的工作，它们使得“可持续化学”的概念变得普及，并且环境友好过程(包括工业规模与实验室规模)的发展现在被认为不仅仅是为减少污染治理花费的经济需求，也是避免对星球不可逆性损伤的道德需求[4,6,10,11]。

426

对于一个化学研究者来说，绿色化学当然也是一个展现才华的机会，即能够用比一般认可的更清洁的方法来完成化学反应。事实上，在化学类文献中报道的许多新工艺比规定的步骤更加环境友好。一个粗略的观察显示，提出的方法中往往只有核心理念是环境友好的。为了对化学工艺的绿色特点有个恰当的讨论，基于一个完全的生命周期分析的评估是十分必要的。尽管这非常困难甚至不可能实现，简单的评价方法已经被提出。而其中的一种——EATOS(有机合成环境评价

工具)被认为是一个能够考虑大量特征，而且仅需要将容易得到的数据输入专用软件来促进不同工艺之间的比较[12,13]。

## 15.2 绿色化学合成中的光化学

一个反应如果是“绿色的”，那么它必须满足四个基本的条件：① 有效利用能源；② 在使用化学品和反应条件上实现有害物质的最少化；③ 废弃物的最少化；④ 使用可再生资源。

迄今为止，大多数利用光的合成过程都没有考虑绿色化学的要求。然而，使用例如光子这样的试剂有一个固有的优势，即可在非常温和的条件下起作用并且没有废弃物残留。通过电子激发态的反应由于卓越的原子经济性而通常比热力学选择能够经历更短的路径来实现目标。光化学为高活性中间体如自由基或离子的温和生产提供了一种方法。除此之外，对热力学过程可能更困难的适当的条件变化(例如改变溶剂，如从氯仿改为一种危害性更小的化合物)在几种光化学合成方法中可以被设计实现。光化学的一个重要优势就在于鉴于热力学激发或是其他反应物的引入可能在反应前影响超分子组织，当一个反应由光子激活时，光化学可以利用超分子相互作用来实现选择性反应。因此我们可以合理地认为光化学反应在提供新颖的、高度选择性过程中有着重要的作用，从而也在绿色化学中起到越来越重要的作用。

427 作为光在化学过程中可能起到的绿色作用的例子，让我们来比较从 4-氯苯甲醚制备毫克级规模的 4-烯丙基苯甲醚的热化学和光化学过程。

在热化学反应中[15][见方案 15.1(a)]，4-氯苯甲醚在二氧六环中用烯丙基三丁基锡处理，并加入 0.016 倍当量的三(二亚苄基丙酮)二钯[$Pd_2(dba)_3$]和三丁基磷化氢作为催化剂和助催化剂，以及 2.3 倍当量的氟化铯。混合物在 100℃下反应 48 h，然后稀释，用硅胶过滤，充分洗涤，最后通过色谱分析得到产物，产率为 87%。所有的操作过程必须在手套箱中完成。反应中用到的一些试剂相当昂贵并且不稳定，如果产品是作为医疗或食物用途的话，在微量金属的消除上必须倍加小心。

在光化学反应中[见方案 15.1(b)]，该反应只需简单地在较为便宜的低压状态下，在装有烯丙基三甲基硅烷的试管中使邻氯苯甲醚在丙酮/水中照射 24 h 即可[16]。不需要对试剂和溶剂进行排空气或大量的提纯，反应的处理也很简单，短程蒸馏即可得到所需产物，产率为 75%。该反应的限制因素在于① 使用过量的烯丙基化试剂(5 当量而不是 1 当量)，实际使用硅烷而不是锡烷，并且均可回收利用；② 使用更加稀释的溶液(在 10～30 mL 而不是 1 mL 试剂中溶解 100 mg 反应物)。此外，溶剂可回收并且不需要精确地提纯。

当然，光化学路线不是在每种情况下都是最佳方案。在多功能化和大规模方

428 面光化学芳基化过程自然不能同有着更加普遍研究的催化方法相比[15]。然而，光化学的应用着实展现了绿色化学特点中的一个卓越的优势。

尽管绿色化学中光化学的较少的使用主要是归咎于化学合成方面的科学家们

OMe, Cl + SnBu$_3$ —— 48 h, 100℃; $Pd_2(dba)_3$, $P(t\text{-}Bu)_3$, CsF; 二氧六环，手套式操作箱，过滤，清洗色谱法 → OMe 87%

(a)

OMe, Cl + SiMe$_3$ —— 24 h, $h\nu$; MeCH–$H_2O$, $N_2$ 冲洗; 短程蒸馏 → OMe 75%

(b)

**方案 15.1**

对光化学理论认识的缺乏，但有着本质限制因素的光化学步骤不应该被忽视。光化学反应需要使用稀释的条件，以便于允许光在既定的深度透过溶液。大多数光过程需要使用人造光源，在这个程度上来说反应所消耗的电能对环境和经济双方面都有着巨大的影响。这的确也是阻碍光化学反应在工业上应用的主要限制因素，除了光量子在亚化学计量比率条件下的使用(比如光致聚合或光引发卤化作用，见 14.8.1 节和 14.9.1 节)。另外，几种人造光源系统(尤其是高压和中压汞灯)的冷却所消耗的能量也必须被纳入考虑范围内。近几年来，寻找可持续和可扩展的光化学步骤已经有了卓越的进步，包括新颖和更有效的流动反应器、太阳光收集器和微结构反应器的发展[17,18](参见 15.6 节)。

对一些不同的合成目标的光化学和热化学方法的平行评估表明，这两种方法在环境和经济上的成本几乎是可以比较的[19]。这个研究也表明文献中所报道的大量光化学合成过程，尤其是形成 C—C 键的反应，需要更多的努力以在环境的角度符合要求。然而，发生的改变可以通过 EATOS 分析加以证实，一旦它们被用于环境友好检测，那么光化学过程可变得更加清晰。

## 15.3 光催化

正如专栏 6.2 中所展现的，光催化是一个范围很大的术语，需要考虑多种重要的光化学过程。光催化在绿色合成和污染治理中得到广泛地使用[6,7,20,21]。它可以用固体半导体来实现，从粉末到纳米颗粒、胶体和溶解分子或离子。绿色化学中的光催化已经实现从探索性研究到商业运作的进步。从 2000 年至今发表的文献可见，光催化在不同领域的应用每年都有超过 1 300 篇国际专利发表[22]。

### 15.3.1 多相光催化

大量的光催化过程都包含半导体光催化[21]。使用最为广泛的是二氧化钛,即通常被用作白色商业染料的 P25 二氧化钛。半导体的激发机制在 3.8 节和 13.3 节中有所讨论。

429

半导体的能带间隙可通过漫反射光谱法(DRS)来检测,反之,光生电荷的寿命可以通过光致发光、DRS 和表面光电压获得[21]。

尽管 P25 二氧化钛具有相当好的性能,二氧化钛的物理状态在化学合成中作为光催化剂展现出的更好结果已经被报道。大量理论和实验的研究致力于研究晶体结构(锐钛型/金红石型)、大小、组成和晶体制备方法与效率之间的关系。比如,一个单分子、单颗粒荧光方法已经被用来阐述锐钛型二氧化钛暴露面的固有光催化活性,该方法使用氧化还原响应性荧光染料来实现[23]。

### 15.3.2 均相光催化

分子或离子可以在均相中被用作光催化剂。同基态相比,激发态既是强还原剂也是强氧化剂(见 4.6 节),因此可以很容易地发生电子转移反应。

使用钌多吡啶配合物进行的光氧化还原催化已经为人所知。这些配合物的确拥有非常有趣的性能,比如可见光激发、较长的激发态寿命以及可逆的氧化还原行为(见第 9 章)。这个研究领域发展迅速,并且它在有机合成领域的众多应用现在正在被系统地研究[24-27]。在钌多吡啶配合物中,最有效的光氧化还原催化剂便是商业上可获得的$[Ru(bpy)_3]Cl_2$。

有机分子,比如二氢蒽,也因为其在单重态较高的还原电势而被用作光诱导电子转移催化剂,然而其寿命太短因此需要高浓度的试剂[22]。

均相光催化可促进原子转移。例如,酮的处于激发态的氧原子需要自由基特性来加速有机 R—H 衍生物的拔氢作用(见 7.4 节)。

几种金属配合物,尤其是钴、铁、铬和钨羰基化合物,基于配体光解作用可起到光催化的效果[6]。

## 15.4 合成中的光催化

人造光催化与绿色植物中叶绿素的自然光催化类似,是将两种表面上看来完全相反的特性连接在一起:在温和的条件下进行却发生非常重要的化学变化。

430

在温和条件下,电子激发催化剂的能量能够克服高活性壁垒。因此,光催化剂通常用于活化化学反应惰性的化合物,并且仍然能够避免苛刻的反应条件[22]。“冷”激活能够更好地控制中间体的产生,因此原则上可获得更好的产率和选择性。典型的例子为稳定化合物的光诱导反应,比如烷烃或使用分子氧的氧化过程。

基于光催化的合成过程的论文数目增长迅速,并且近年来也有一些出色的综述[6,7,21,24-27]。几乎没有例子能够简要地阐述在这个研究领域所取得的巨大进步。

### 15.4.1 烷烃

烷基和酰基通常分别由烷基氯化物和酰基硒化物产生。这类反应大多使用锡

衍生物来作为链锁载体(比如 $Bu_3SnH$)，但锡衍生物有毒并且很难从最终产物中除去。光催化使得 C—H 键的直接(和选择性)活化成为可能。甚至甲烷都可以通过紫外照射、氧化铝和二氧化硅-氧化铝来活化，并且可被转变为更高级的烷烃(最后一步催化剂，转化了 60%的乙烷，转化率为 5.9%)[28]。

一种通过光催化构建 C—C 键的不同策略是自由基耦合。一个化学选择性自由基杂偶联的例子是利用环烯烃和 ZnS，以及助催化剂 CdS 来光催化烃化苯氰-*N*-苯甲酰基亚胺(如化合物 **1**)(见方案 15.2)[29]。该加成反应伴随催化剂表面亚胺的减少和环烯烃的氧化，以及质子转移，最终耦合得到加合物 **2**(产率为 81%)。

$h\nu$, MeCN, CdS/ZnS

**1**　　**2**, 81%

**方案 15.2**

### 15.4.2　烯烃

从合成的角度来看通过催化量的商品化 9-均三甲苯基-10-甲基吖啶高氯酸盐(**3**)来作为光氧化催化剂和 2-苯基丙二腈(**4**)作为氧化还原循环 H 原子的资源而进行直接分子内从酒精到烯烃的反马氏加成是相当有趣的[30]。该反应(见方案 15.3)在 450 nm 的 LED 光照下具有完全的区域选择性，这是利用了化合物 **3** 激发态的强氧化能力，因而可以产生烯烃自由基阳离子。包括化合物 **4** 在内的连续反应(未写出)再生了基态光氧化催化剂并且获得目标产物。

431

$h\nu$ (450 nm LED), 23℃
**3** (摩尔分数为5%), 0.5 当量
**4**, $CH_2Cl_2$

Δ, 80℃
1.0 当量　**5**, 苯

**6**　　**7**, 63%　　**8**, 62%

**方案 15.3**

**3**　　**4**　　**5**

这个过程独特的区域选择性可以通过烯烃和阳离子自由基活性的比较来清楚地展现出来(见方案 15.3):烯醇 **6** 经历布朗斯特酸辅助的 Markovnikov 氢醚化作用来获得四氢吡喃 **8**,同时四氢呋喃 **7** 可通过光催化路径专一性地获得。

Cu 单晶表面的实验表明金属 Cu 展现出在多重烯烃环氧化作用中对环氧化产物的高度选择性。然而,在现实条件下,有商业意义的从丙烯到氧化丙烯的环氧化过程中,Cu 是被氧化的并且在氧化后的 Cu 的表面对所需氧化丙烯产物的选择性非常低。当 Cu 纳米颗粒被可见光照射时,所需的选择性会急剧地上升[31]。这种在选择性上的增加归功于光诱导的表面 Cu 原子的还原,这是由光激发 Cu 局域表面等离子共振而产生的结果。类似的原理可以用于具有光致开关氧化态的不同种金属纳米材料的设计。

432

### 15.4.3 炔烃

各种各样的[2+2+2]三炔烃环加成得到苯衍生物的反应可以通过使用便宜的和容易获得的钴配合物来完成[32]。同样的反应可用在吡啶的合成中,只需将一个炔烃用腈代替即可[33]。

这种[2+2+2]环加成反应可以通过光照射来加速。在黑暗条件下,对映异构体腈 **9** 在乙炔和催化量[Co(cod)Cp]的存在下可转化为吡啶化合物 **10**。



**方案 15.4**

通过使用可见光照射,催化剂的浓度可从 3.2%减少到 0.5%,而反应时间可以从 22 h 减少到 4 h。除此之外,光催化转换可以在室温(而不是 110℃)和大气压①(而不是 1.4 MPa)下进行,并且产率更高(从 82%到 92%)。在这样温和的条件下,在手性中心没有观察到外消旋化。显然,光激发促进了[Co(cod)Cp]中 cod 的分解,产生了活性 Co(Ⅰ)Cp 催化剂。这个反应可被应用于合成各种各样的吡啶衍生物,比如,拥有三个含氮环的化合物[34]。

### 15.4.4 硫化物

从硫化物到亚砜的温和氧化,除了具有合成上的重要意义之外,与化石燃料的脱硫这个亟待解决的技术问题也有着重大关系。烷基芳基和二芳基硫化物可以使用封在 HY 沸石中的光催化剂 2,4,6-三苯基噻喃盐(TPTP)经过氧化还原分子筛合成来清洁氧化[35]。例如,方案 15.5 报道了在蓝光照射下从苯甲硫醚 **11** 氧化到硫化物 **12** 的反应,产率为 85%。催化剂 TPTP-HY 并不会大量分解而且很容易通过过滤重新获得,且与溶解的 TPTP 相反,重新获得的催化剂没有

433

① 1 个大气压=101 325 Pa。

活性损失。装载于固相载体的有机催化剂作为半导体光催化剂来使用是十分坚固的。



方案 15.5

## 15.5 光催化污染治理

目前,光催化实际上主要应用于工业、农业和家庭用水的回收,以及经过污染物矿化作用的大气和土壤的净化,或者至少将污染物转化成无毒化合物(见 13.6 节)。

正如图 13.3 所展现的,二氧化钛的激发同其他半导体一样,能够产生破坏有机分子的强氧化性的自由基。光催化比传统的化学氧化更有效率,比如加氯消毒,通常与生物处理结合来实现最优化的废水回收。用二氧化钛来光氧化降解许多有机污染物的机理已经得到了深入的研究并且有大量的综述[20]。

种种提高光降解效率的修饰方法已经得到了设计。比如,在氟化物的存在下,更多自由的 $HO^{\cdot}$ 自由基形成,推测起来可能因为氟化物取代了催化剂表面的羟基。铂化作用对氟化作用有着协同效应(铂纳米颗粒表现为电子穴),并且可以导致大幅度的活性增加,尤其是在催化剂的溶胶-凝胶化准备期间(产生更好的铂分散)采取硫酸化预处理时[36]。

在结构确定的单晶二氧化钛(110)表面简单有机物光氧化方面的近期研究对分子碎裂的机理、在促进光氧化的吸附氧的角色,以及导致分子吸附激发的中间底物的电子转移过程进行了深入的了解[37]。在产物的识别和光碎片化的动力学过程方面更多的细节可通过泵浦-探针激光法和飞行时间质谱法来得到[38]。

至少在一定程度上,空气净化也可以实现,即在被照明的表面上附着一个半导体,这种方法已经实现不同种商业化的应用,无论在室外还是室内,都能够破坏氮氧化合物和有机污染物[39,40]。许多在污染的城市的空气中暴露数月仍能在表面保持干净的应用已经被演示,包括汽车车身、街道灯具的玻璃表面(甚至是隧道)、聚合物(比如帐篷)和纺织品。

## 15.6 绿色合成中太阳能的利用

434

太阳光化学可被用于实现三种不同的目的:

(1) 将太阳能转变为可储存的化学能。正如 11.3 节和 16.11 节所展现的,在

这个领域主要的成就归功于光降解水产生氢气。

(2) 使用太阳能克服反应活化能从而实现不希望得到的污染物或废弃材料的摧毁(见 13.6 节和 15.5 节)。

(3) 使用太阳光活化合成化学过程,通常使用光催化剂。

使用太阳光可为化学合成提供一个有效的绿色路径[19,41,42]。尽管因为实际的原因,研究通常使用人造可见光,但是几种不同类型的太阳光反应器已经被制造出来,该反应器可以使用直接的或散射的太阳光。为实现太阳能的转化,聚焦太阳光的反应器也得到了发展,比如线聚焦的抛物面槽式聚光器。这种反应器的设计很容易修改以便实现光化学工作,反应混合物通过的中心管被透明玻璃(如派热克司玻璃)管代替。对于工业规模的过程,已发展出装备太阳跟踪系统的可拥有多达 30 个太阳的聚焦能量的反应器[42]。许多新的实验规模的使用人造光的连续反应器近年来也有报道(见下文)。

少数使用真正的太阳光的合成反应已有报道。在反应器中使用二钠二苯甲酮二磺酸盐(BPSS)作为催化剂具有约为 4 的太阳光集中系数的太阳光驱动烷基化过程已经实现[19]。比如说,使用含马来酸的异丙醇来生产芸香酸 **13** 的反应在太阳光下照射 14 h 可获得 75%的产率(见方案 15.6)。

OH + $CO_2H$ / $CO_2H$ —— $h\nu$ (太阳光) / BPSS ——→ $CO_2H$ O O **13**

**方案 15.6**

选择性三重性敏化作用是一个特征性的清洁日光反应。具有空间位阻的二苯乙烯、二烯、三烯和苯乙烯衍生物的光敏化太阳能异构化已经通过使用可浮在小浅水池表面的踢板的太阳能反应器来实现[43]。受阻的化合物 **15** 通过在一般实验条件下相同的炔烃的选择性加氢不可实现,而在该反应中可获得 97%的产率(见方案 15.7)。

435

$h\nu$ (太阳光) / 芴酮

**14** **15**, 97%

**方案 15.7**

使用光生单重态氧来氧化萜烯和共轭双烯有着悠久的历史,尤其在香水和药物工业上。该反应的一个绝佳优势在于许多染料都是有效的光敏传感器。对可见光的

强吸收可以允许非常低浓度的染料使用以及弱光灯资源，比如白炽灯和太阳光[44]。

通过[2+2+2]环加成的吡啶衍生物光催化合成过程也可以在太阳光下进行大规模的实现[45]。苯甲腈 **16** 可被高效转化为 2-苯基吡啶 **17**（见方案 15.8）[46]。该反应和其他反应均是在具有两轴跟踪线聚焦抛物面槽式聚光器的太阳光反应器中实现的[47]。在一个典型的运行过程中，水（40 L）中化合物 **16**（130 mL，1.27 mol）和甲苯（0.5 L）在[Co(cod)Cp]（1.74 g，7.5 mmol）的存在下反应。反应温度维持在 20℃。在大约 6 h 的照射后，转化率达到 40.7%，并且得到 75 mL 的化合物 **17**，相当于 96.5%的选择性。苯的竞争性合成效率非常低。

CN
+2 HC≡CH
hν（太阳光）
[Co(cod)Cp]
N
**16** **17**

**方案 15.8**

使用太阳光的合成过程同那些实验室中使用人造可见光的过程相比几乎是微不足道的[25-27]。这种实验室的独立研究是十分重要的并且能够考虑到发现可经受自然太阳光照射检验的过程。

在太阳光光催化中尤其重要的是$[Ru(bpy)_3]^{2+}$以及同族内其他金属配合物的作用，它们可以保证在可见光下通过光激发实现有机底物的单电子转移过程。为了了解这一领域的扩展，近期的综述举出了四种主要类型的过程，在这些过程中这类配合物可能被涉及（网格还原反应、网格氧化反应、氧化还原中和反应和能量转移反应），并且报道了超过 30 种有机合成应用的例子，展现了 84 个反应图解和超过 200 种不同的文献[25]。

使用$[Ru(L)_3]^{2+}$配合物的光氧化还原催化已经被证实是一种构建配合物分子的有价值的方法，比如 C-糖肽类和 C-糖脂类物质的合成[48]。在这些合成中，在原始材料中简单、典型的惰性功能能够通过单电子氧化或还原作用而转变为活性中间体。实现大规模高效光氧化还原催化的挑战近期已经被考虑使用连续流化学来处理[49-52]。 436

从 2008 年开始已经显示出在这种化学上不同的应用，以及巨大的工作量，这表明可见光氧化还原催化已经作为发展新的和有价值的有机分子转变的一种强有力的工具出现。希望这些反应中的一部分可以在未来用太阳光和绿色化学的方法来实现。

## 参考文献

1. Anastas, P.T. and Warner, J.C. (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford.
2. Ciamician, G. (1908) Sur les actions chimiques de la lumière. *Bull. Soc. Chim. Fr. IV*, **3**, i–xxvii.
3. Albini, A. and Fagnoni, M. (2004) Green chemistry and photochemistry were born

at the same time. *Green Chem.*, **6**, 1–6.
4. Albini, A. and Fagnoni, M. (2008) 1908: Giacomo Ciamician and the concept of green chemistry. *ChemSusChem*, **1**, 63–66.
5. Palmisano, G., Augugliaro, V., Pagliaro, M., and Palmisano, L. (2007) Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chem. Commun.*, 3425–3437.
6. Hoffmann, N. (2012) Homogeneous photocatalytic reactions with organometallic and coordination compounds — Perspectives for sustainable chemistry. *ChemSusChem*, **5**, 352–371.

437

7. Ravelli, D., Fagnoni, M., and Albini, A. (2013) Photoorganocatalysis. What for? *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 97–113.
8. World Commission on Environment and Development (1987) *Our Common Future*, Oxford University Press, Oxford.
9. UN Documents – Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, *http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm* (accessed 2 September 2013).
10. Tundo, P., Perosa, A., and Zecchini, F. (eds) (2007) *Methods and Reagents for Green Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
11. Horváth, I.T. and Anastas, P.T. (2007) Innovations and green chemistry. *Chem. Rev.*, **107**, 2169–2173.
12. Eissen, M. and Metzger, J.O. (2002) Environmental performance metrics for daily use in synthetic chemistry. *Chem. Eur. J.*, **8**, 3580–3585.
13. EATOS Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses, *http://www.metzger.chemie.uni-oldenburg.de/eatos/* (accessed 2 September 2013).
14. Albini, A. and Fagnoni, M. (2008) in *New Methodologies and Techniques for a Sustainable Organic Chemistry* (eds A. Mordini and F. Faigl), Springer, Dordrecht, pp. 279–293.
15. Littke, A.F., Schwarz, L., and Fu, G.C. (2002) $Pd/P(t\text{-}Bu)_3$: a mild and general catalyst for Stille reactions of aryl chlorides and aryl bromides. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6343–6348.
16. Protti, S., Fagnoni, M., and Albini, A. (2005) Expeditious synthesis of bioactive allylphenol constituents of the genus Piper through a metal-free photoallylation procedure. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2868–2871.
17. Hessel, V., Kralisch, D., and Krtschil, U. (2008) Sustainability through green processing – novel process windows intensify micro and milli process technologies. *Energy Environ. Sci.*, **1**, 467–478.
18. Coyle, E.E. and Oelgemoller, M. (2008) Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, 1313–1322.
19. Protti, S., Dondi, D., Fagnoni, M., and Albini, A. (2009) Assessing photochemistry as a green synthetic method. Carbon-carbon bond forming reactions. *Green Chem.*, **11**, 239–249.
20. Serpone, N. and Pelizzetti, E. (1989) *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, New York.
21. Kisch, H. (2013) Semiconductor photocatalysis — mechanistic and synthetic aspects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 812–847.
22. Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M., and Albini, A. (2009) Photocatalysis. A multifaceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1999–2011.
23. Tachikawa, T., Yamashita, S., and Majima, T. (2011) Evidence for crystal-face-dependent $TiO_2$ photocatalysis from single-molecule imaging and kinetic analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7197–7204.
24. Narayanam, J.M.R. and Stephenson, C.R.J. (2011) Visible light photoredox catalysis: applications in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 102–113.

25. Prier, C.K., Rankic, D.A., and MacMillan, D.W.C. (2013) Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. *Chem. Rev.*, **113**, 5322–5363.
26. Yoon, T.P. (2013) Visible light photocatalysis: the development of photocatalytic radical ion cycloadditions. *ACS Catal.*, **3**, 895–902.
27. Xi, Y., Yi, H., and Lei, A. (2013) Synthetic applications of photoredox catalysis with visible light. *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 2387–2403.
28. Yuliati, L. and Yoshida, H. (2008) Photocatalytic conversion of methane. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1592–1602.
29. Gartner, M., Ballmann, J., Damm, C., Heinemann, F.W., and Kisch, H. (2007) Support-controlled chemoselective olefin-imine addition photocatalyzed by cadmium sulfide on a zinc sulfide carrier. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 159–164.
30. Hamilton, D.S. and Nicewicz, D.A. (2012) Direct catalytic anti-Markovnikov hydroetherification of alkenols. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 18577–18580.
31. Marimuthu, A., Zhang, J., and Linic, S. (2013) Tuning selectivity in propylene epoxidation by plasmon mediated photoswitching of Cu oxidation state. *Science*, **339**, 1590–1593.
32. Dominguez, G. and Perez-Castells, J. (2011) Recent advances in [2+2+2] cycloaddition reactions. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3430–3444.
33. Varela, J.A. and Saá, C. (2008) Recent advances in the synthesis of pyridines by transition-metal-catalyzed [2+2+2] cycloaddition. *Synlett*, **17**, 2571–2578.
34. Miclo, Y., Garcia, P., Evanno, Y., George, P., Sevrin, M., Malacria, M., Gandon, V., and Aubert, C. (2010) Synthesis of orthogonally protected angular nitrogen polyheterocycles via CpCo-catalyzed pyridine formation. *Synlett*, **15**, 2314–2318.
35. Bonesi, S.M., Carbonell, E., Garcia, H., Fagnoni, M., and Albini, A. (2008) Photocatalytic oxidation of aliphatic and aromatic sulfides in the presence of silica adsorbed or zeolite-encapsulated 2,4,6-triphenyl(thia)pyrylium. *Appl. Catal. B*, **79**, 368–375.
36. Hidalgo, M.C., Maicu, M., Navío, J.A., and Colón, G. (2008) Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of $TiO_2$. *Appl. Catal. B*, **81**, 49–55.
37. Wilson, D.P., Sporleder, D., and White, M.G. (2012) Final state distributions of methyl radical desorption from ketone photooxidation on $TiO_2$(110). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 13630–13637.
38. Wilson, D.P., Sporleder, D.P., and White, M.G. (2013) Final state distributions of the radical photoproducts from the UV photooxidation of 2-butanone on $TiO_2$(110). *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9290–9300.
39. Hashimoto, K., Irie, H., and Fujishima, A. (2005) $TiO_2$ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8269–8285.
40. Gaya, U.I. and Abdullah, A.H. (2008) Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C*, **9**, 1–12.
41. Oelgemöller, M., Jung, C., and Mattay, J. (2007) Green photochemistry: production of fine chemicals with sunlight. *Pure Appl. Chem.*, **79**, 1939–1947.
42. Coyle, E.E. and Oelgemöller, M. (2012) *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 237–247.
43. Zhao, Y.-P., Yang, L.-Y., and Liu, R.S.H. (2009) Designing systems for one-way *trans* to *cis* photoisomerization for solar reactions. *Green Chem.*, **11**, 837–842.
44. Montagnon, T., Tofi, M., and Vassilikogiannakis, G. (2008) Using singlet oxygen to synthesize polyoxygenated natural products from furans.

438

*Acc. Chem. Res.*, **41**, 1001–1011.
45. Oehme, G., Heller, B., and Wagler, P. (1997) A solar-driven, complex catalyzed pyridine synthesis as alternative for a thermally-driven synthesis. *Energy*, **22**, 327–336.
46. Wagler, P., Heller, B., Ortner, J., Funken, K.-H., and Oehme, G. (1996) Solare photokatalytische cocyclisierung von acetylen und nitrilen in wasser. *Chem. Ing. Tech.*, **68**, 823–826.
47. Jung, C., Funken, K.-H., and Ortner, J. (2005) PROPHIS: parabolic trough-facility for organic photochemical syntheses in sunlight. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **4**, 409–411.
48. Andrews, R.S., Becker, J.J., and Gagné, M.R. (2012) A photoflow reactor for the continuous photoredox-mediated synthesis of C-glycoamino acids and C-glycolipids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4140–4143.
49. Tucker, J.W., Zhang, Y., Jamison, T.F., and Stephenson, C.R.J. (2012) Visible-light photoredox catalysis in flow. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4144–4147.
50. Neumann, M. and Zeitler, K. (2012) Application of microflow conditions to visible light photoredox catalysis. *Org. Lett.*, **14**, 2658–2661.
51. Nguyen, J.D. (2013) Batch to flow deoxygenation using visible light photoredox catalysis. *Chem. Commun.*, **49**, 4352–4354.
52. Wojcik, F., O'Brien, A.G., Götze, S., Seeberger, P.H., and Hartmann, L. (2013) Synthesis of carbohydrate-functionalised sequence-defined oligo(amidoamine)s by photochemical thiol-ene coupling in a continuous flow reactor. *Chem. Eur. J.*, **19**, 3090–3098.

# 16 研究前沿



## 16.1 引言

光化学和光物理学科正沿着很多有趣的方向发展。在前面的章节中，本书向读者们介绍了这一学科的基本概念，并且综述了其重要应用。在本章中，我们挑选几个例子来介绍这一方向的发展现状。选择这些例子不仅仅基于其话题本身的趣味性和可能的应用，也基于它们的教育意义。

## 16.2 聚集诱导发光

大多数关于荧光的研究都是在溶液中进行的。通常在稀溶液中，荧光团以相互独立的个体存在。然而，荧光在溶液浓度较高的时候往往会减弱（浓度猝灭），因而从稀溶液的数据中总结出的结论，不能简单地扩展到浓溶液体系中。猝灭过程的主要形成原因是聚集，这一现象在芳香化合物及其衍生物中极为常见[1]。这类聚集诱导猝灭（AIQ）现象，通常与形成激基缔合物相关。然而从现实应用的观点上来看，诸如制作高效有机发光二极管（OLED），这类器件需要把荧光团制作在固体薄膜上，那么聚集诱导猝灭荧光往往就成为不利现象。

传统的荧光团都由特征性的平面芳环构成（例如二萘嵌苯）。增加共轭在一起的芳环的数量可以增加分散分子的发光效率，但同时也会使得 AIQ 现象更为严重。科学家们通过多种尝试来避免聚集的产生，但是收效甚微。其中的一种方法是寻求特定结构的发色团，使它们不再容易因相互作用而聚集，但是这一方法会引起新的问题。最好的解决方案是合成一类分子，使其荧光不再随着聚集而减弱，反而增强[2]。这种效应与 AIQ 相反，被称为聚集诱导发射（AIE）现象。它的发现和利用使得很多不可思议的技术发明得以实现[3]。



Si S S S S S S S F F N N N Ir N N F F N N N N N N N $PF_6^-$ +

1 2 3

这类 AIE 分子的最初模型是 1,1,2,3,4,5-六苯基硅杂环戊二烯(**1**)。结构研究发现 **1** 并非是像二萘嵌苯一样的盘状平面构型,而是像螺旋桨一样的非平面分子。在稀溶液中,分子之间相互独立,六个苯环“转子”围绕其核心硅杂环戊二烯(或称为噻咯)“定子”进行动态的分子内转动。这些转动促进了电子激发态的非辐射失活,因而阻止了发光。在浓溶液态或者固态,分子 **1** 因其螺旋桨构型不能进行 π-π 堆积,因此阻止了激基缔合物的产生。最重要的是,在聚集态的芳环的转动,或者更普遍地说,构型可变性受到实体限制,所以非辐射失活过程变得极其缓慢,发光得到增强。因此,**1** 在聚集态能够发出荧光[2]。

在过去的几年中,关于 AIE 的研究已经拓展出很多化合物和应用[3]。精确的光物理研究已经可以建立结构-性质的关联,衍生出了很多新的 AIE 荧光团。除了芳环化合物,很多含氮和含氧的 AIE 荧光团纷纷出现,这其中还包括表现出聚集诱导磷光的化合物。例如,均硫代苯衍生物 **2** 在溶液中无磷光发射,但是在固态能够发射出量子效率达 0.8 的磷光[4]。又如修饰过的三金属配位的 Ir 化合物 **3** 表现出$^3$ILCT(配体内电荷转移)荧光,既具有 AIE 性能也具有可逆的压致发光[5]性能。

AIE 荧光团在制作电致发光器件、荧光探针和细胞成像材料等方向都极具应用前景[3]。此外,能够在不同的形态之间进行可逆转变,并且展现出不同的光学性质,使其有可能为构造高对比度光学二进制存储器提供一种方法[6]。

441

## 16.3 通过晶体设计的纯有机磷光材料

磷光材料常常使用在有机太阳能电池(见 14.6.2 节),以及化学(见 14.3 节)和生物(见 13.8 节)检测方面。但是由于缺乏实际应用、效率问题和缺少无金属有机磷光团,能够利用的材料是极为有限的。磷光团通常被认定为单一的无机或者有机金属物。而最近,科学家们巧妙地将人们熟知的芳香羰基化合物和重原子效应的光化学性质融入晶体,制得了具有应用前景的纯有机磷光物质。

芳香羰基化合物在羰基氧原子上能够产生一定的自旋轨道耦合,使其能够通过系间穿越产生内在的三重态(见 7.4 节)。但是它们的发光现象,只能在低温及严格的稀释、除氧条件下观测到。室温条件的固态磷光效率极低,即便能够测量得出,也是罕见报道。

重原子效应能够促进单重态到三重态的转变,长期以来被用以从外在和内在促进有机化合物的磷光和三重态。这一效应通过增强化合物激发态电子和重原子原子核的自旋耦合来实现。靠近重原子能够促进受激发荧光团的单重态和三重态的混合,促进 $S_1 \rightsquigarrow T_1$ 的系间穿越和 $T_1$ 到基态 $S_0$ 的辐射的、非辐射的失活。

为了能够充分利用重原子效应的潜能,重原子应该尽可能地靠近分子产生三重态的部分。因此,对于羰基化合物,重原子应该在羰基氧原子的“束缚”范围内。

卤素原子与芳香羰基化合物的作用(卤键)[8]趋势才能得到充分利用[7]。

溴原子虽是重原子,但实际上只对芳香醛的性质起到微小的影响。当2,5-二己氧基-4-溴苯甲醛(如图16.1中**4**所示)在氯仿中受到360 nm光激发时,它在420 nm处有很弱的荧光,量子产率仅为0.5%,寿命仅为0.5 ns。单晶X光衍射(XRD)显示出在**4**的晶体中,相邻分子间醛基氧原子和另一分子的溴原子能够非常紧密地接触[如图16.1(a)上图所示]。C═O…Br 126°的键角在已报道的卤键键角范围内,而且0.286 nm的卤键长度是已报道值中最短的[8,9],因此该体系产生了非常高效的重原子效应。事实上,当**4**在晶体态受到360 nm光激发时,能够在500 nm处发出明显的绿色磷光,其量子效率为2.9%,寿命达5.4 ms[如图16.1(a)下图所示]。

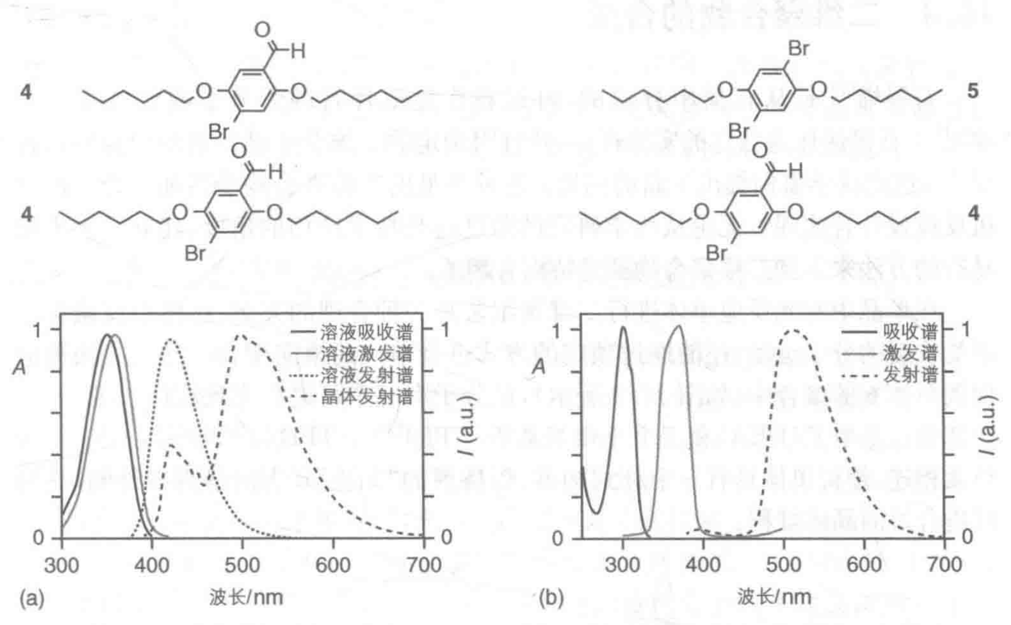



**图16.1 (a)分子4在晶体中的聚集以及其光谱行为;(b)分子4和分子5在单晶中的聚集及其光谱行为**[7]

像其他荧光团一样,**4**受到很明显的自猝灭作用。事实上,有机磷光团在严格稀释的条件下才能得到理论上最高的量子产率。因此为了提高效率,**4**应该得到稀释,但它同时还需要保持卤键为羰基带来的重原子效应。该结果通过使用2,5-二己氧基-1,4-二溴苯(**5**)来实现,该化合物是类似于**4**的二溴取代物,第二个溴原子取代了原有的醛基。用XRD观察**5**的晶体结构能够发现,**5**的晶体中有与**4**的晶体中类似的卤键,这表明**4**可以通过替换进入**5**的晶体结构中。通过XRD分析含有**4/5**的混合晶体(**4**的质量分数为10%)可以发现与纯的**5**一样的晶胞单元。

442

从图16.1(b)中可以看到,**5**在300 nm处有一个窄的吸收峰,其能量明显高于

**4** 的紫外吸收(360 nm)。同时,**5** 在室温条件下,在任何形式都是完全不发光的。当 **4** 和 **5** 同时结晶后,产生的混合晶体(含有质量分数为 0.001%~1%的 **4**)能够发出绿色的磷光[如图 16.1(b)所示],其与 **4** 的纯晶体的谱图上的磷光部分非常相似,但是有更高的量子产率(高达 0.5,$\tau$=8.3 ms)。同时图 16.1(b)表明混合晶体只在 360 nm 附近比较窄的范围受到激发,而这一波长刚好是 **4** 的紫外吸收带,而不是 **5** 的,这表明磷光的发射来自晶体中的 **4**。

上面展示的这个策略已经延伸到合成其他的磷光团,并且通过调整发光三重态的能量来调节发光颜色[7]。因此,定向重原子设计原则有望成为激发纯有机物磷光的普适方法。

443

## 16.4 二维聚合物的合成

石墨烯[10]是从石墨中分离的,可以看作是薄片状的大分子或者二维聚合物[11]。石墨烯作为独立的实体存在,并且因确定的二维分子结构展现出独特的性质[10],这向科学家们提出了新的问题:这种类型的二维聚合物能否通过合理的有机反应设计合成呢?无论从科学研究的角度还是技术应用的角度,建立一种方便易行的方法来得到二维聚合物都是特别有趣的。

在单晶中对光反应单体进行二维预组装是一种合理的方案,这样不仅避免了不受欢迎的分子运动,还能通过预定的方式进行单一的横向聚合。这一方法被应用到单体 **6** 的聚合中(如图 16.2 所示),该分子有三个可进行光反应的 1,8-二乙炔基亚乙基单元(DEA)和三个三亚苯基桥(TPB)[12]。TPB 与苯并-1,3,5-三酯单元相连,使得单体具有一个杯式构型,保持蒽的“黏性”π 表面暴露在外侧,从而促进合适的晶体堆积。

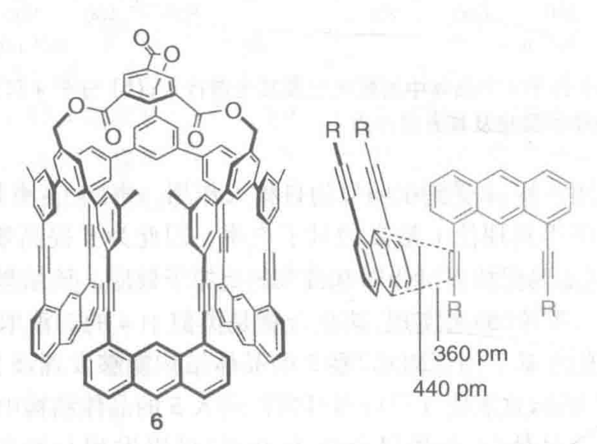



**图 16.2　单体 6 以及单晶中光反应单体的二维预组装示意图(蒽的 9,10 位置正好对应邻近单体的炔基)**[12]

单晶 XRD 衍射分析揭示出单体 **6** 具有菱形层状结构。DEA 和 TPB 分隔开形成了交替的下层,从而使得 DEA 层能够相互隔开,确保了聚合反应能够从侧面进行,避免了层间的交叉偶联。每一层都由含有上下交替的单体的六边形晶格构成,这其中,每个单元的炔键和邻近单体的蒽的 9,10 位重叠(如图 16.2 所示)。炔键和蒽的 9,10 位的距离和方位(C—C 距离,$d$=440 pm 和 360 pm)适合进行[4+2]环加成反应。

当单晶在氩气保护下受到 470 nm 的光照射时,晶体保持完整和双折射性质,然而荧光强度下降,表明了蒽荧光团的消失。当荧光彻底消失后,照射过的晶体变为不溶,并且通过多种技术能够观察到明显的剥落迹象。彻底的单层剥落可以通过在 1-甲基-2-吡咯烷酮中将单晶加热到 150℃来实现,剥落的单层能够展现出长距离的有序性。 444

鉴于石墨烯的独特性质[10],这类新的、人工合成的二维聚合物可能产生有趣的结构-性质关联。由于它们薄片状的结构,二维聚合物最终可能成为通过自下而上建立三维结构的平台,比如通过包裹、覆盖、卷曲、折叠和堆积等方式来实现。

## 16.5 光控的非对称分子线相对单向穿过分子环

在分子水平控制运动是生物体一项非常重要的基础功能,而且也是纳米科学领域一项极具吸引力的挑战[13]。构造人工合成的纳米马达,并使其能够进行方向可控的线性或旋转运动,仍是对化学家们提出的极大挑战。实现使用人工制造的机器来远距离或者跨膜传输基质仍需要付出很大的努力[14-16]。正如自然界一样[17],在人工合成的分子世界里,光也可以用来开关和控制分子运动[18]。

光控非对称分子线单一方向穿过分子环已经得到实现[19]。如图 16.3 所示,该系统由电子供体二苯基[24]冠-8 分子环 **7** 和非对称的分子线 **8** 构成,**8** 的一个末端有环戊基作为拟轮烷阻挡基团(**S**),另一端有光控的偶氮苯单元(**T**),中间有铵离子(**R**)作为环的识别位点。

由于环 **7** 对线上的识别位点 **R** 有相互作用,在乙腈溶液中,两者可以穿梭形成拟轮烷。在这种条件下,分子线通过 **T** 穿过分子环的动力学速率要比通过 **S** 穿过环的速率大两个数量级,正如图 16.3 中所示。随后,用 365 nm 的光照射反式偶氮苯单元 **T**,使之成为体积更大的顺式偶氮苯单元 C。这一过程的量子产率为 0.17,达到光稳态之后的转化率达到 95%。此时,通过加入能够与环形成稳定配合物的 $K^+$ 离子,拟轮烷结构被分开,这一过程的速率要比分子线性通过 **S** 末端穿过环快得多。热致的顺式到反式的异构化和后续加入 $K^+$ 离子与 18 冠-6 配位,能够完全重置这个体系。综上,光控的分子线单向穿环过程得以实现。 445

顺式到反式的光致异构反应也应用到溶剂和光控非对称分子线单方向穿过非对称分子轮[20],以及化学控制与轮烷上环穿梭运动相关的阻挡基团[21]。

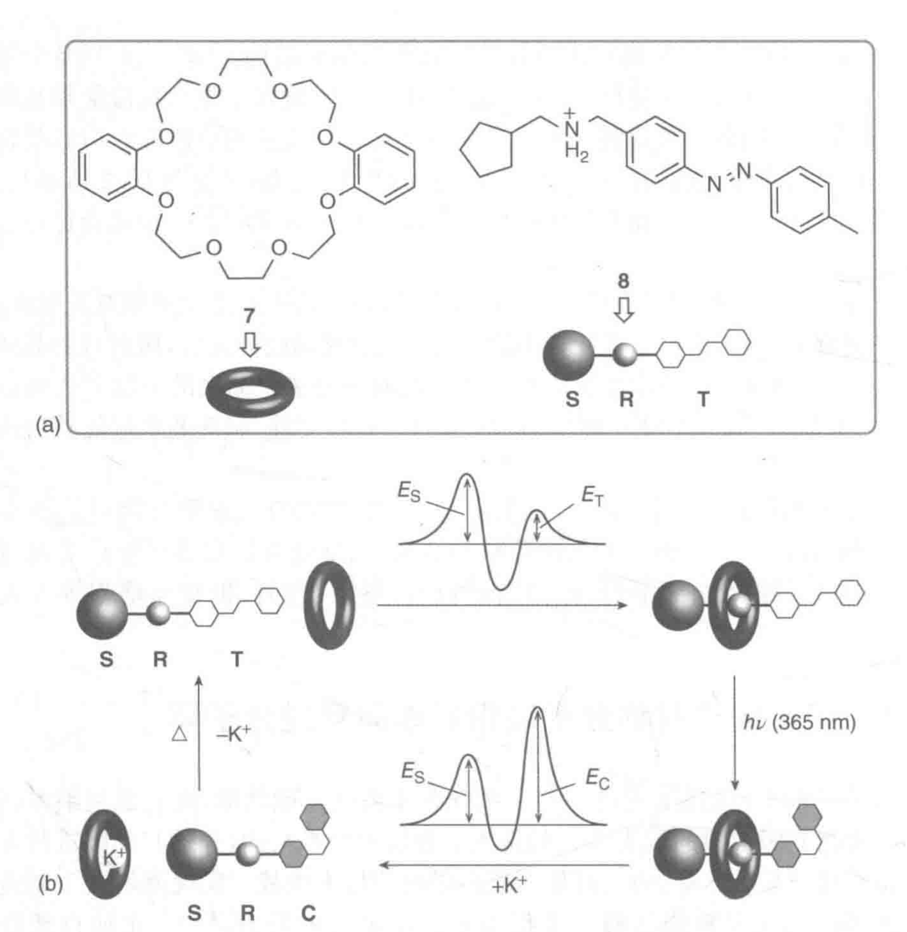



图 16.3 (a) 分子环和分子线的结构式和卡通图;(b) 光控单向不对称线穿环的示意图[19]

## 16.6 由可见光通过能量转移驱动的分子马达

像 10.6.3 节列举的分子马达是基于紫外光调控 C═C 光致顺反异构进行运动的。更好的方法是用更长波长的激发光来驱动分子机器,因为紫外光会对天然和人造软材料器件造成损害。在基于偶氮苯的器件中,可以通过取代基把吸收调节到可见区域,从而使用能量更小的光来调节[22,23]。另一种避免紫外光激发的方法是利用一种有趣的过程:通过一种吸收可见光的光敏剂来进行能量转移。

446

如 7.2.2 节中讨论的一样,对称二苯代乙烯的顺反异构是通过紫外光激发的单重态激发态进行的,但是它同样能通过能量更低的三重态激发态来实现,而这一过程的数量可以通过在可见光区有吸收的光敏剂进行能量转移来实现。因此,像图 10.23 中所示类似的分子马达均可以通过能量转移由可见光进行驱动。研究者对化合物 **9** 进行了敏化实验(见方案 16.1)[24],这一化合物原本可以在 365 nm 的光激发下进行单方向的转动。

9

hν (365 nm)

方案 16.1

通过含时密度泛函理论(TD-DFT)计算得出，分子马达 **9** 的三重态激发态的能量大约为 182 kJ/mol(理论上，相互垂直的顺式和反式结构应有不同的能量，见 7.2.2 节)。光敏剂选择人们熟知的四苯基卟啉钯(PdTPP)(见 8.5.3 节)，其在 400 nm 左右非常强的 Soret 峰与 **9** 的吸收峰有部分重合。而在 500～550 nm，Q 峰无重合。用 532 nm 光激发时，PdTPP 在 710 nm 处产生一个强而宽的磷光峰。PdTPP 的三重态激发态有相对较长的寿命(微秒尺度)，其三重态能量大约为 178 kJ/mol。

适当设计化合物 **10** 和化合物 **11**，用柔性的和非共轭的桥连接光敏基团和马达基团，使其不会影响到热力学的螺旋反转，在 1,2-二氯乙烷溶液中测试其分子内能量转移[24]。同样，在含有适当浓度 PdTPP 和 **9** 的溶液中，也进行了分子内能量转移实验。

447

**10**: M = Pd
**11**: M = $H_2$

在所有的例子里，激发光都使用 532 nm 的激光进行，且只被光敏剂吸收。PdTPP 的磷光的猝灭伴随着紫外吸收、圆二色(CD)和核磁的变化，明确地表明了分子马达的单方向转动，并且可以多次重复。对于化合物 **10**，PdTPP 的磷光寿命从 34 μs 减少到 0.41 μs。在分子内能量转移实验中，Sterm-Volmer 图表明这个过程的发生速率接近扩散控制。

正如预期的一样，化合物 **11** 并没有发生磷光猝灭和异构反应，这是因为 $H_2$TPP 的三重态激发态能量为 138 kJ/mol，远远低于 **9** 的三重态。

## 16.7 多功能化合物中的协同和干扰

多组分系统比相应的单组分系统拥有更为复杂的功能。这些系统的价值依赖其内含组分的性质和它们之间的相互作用，而这些相互作用是由它们的结构组织控制的。

化合物 **12**[25] 是一个小的含有三个不同组成部分的多支化合物：六个萘荧光团，一个偶氮苯光致异构基团，以及两个 1,4,8,11 -四氮杂环十四烷(环己烷)单元。分开来看，每个部件都有其自身的性质。萘荧光团在 275 nm 有吸收，在 335 nm 有荧光。偶氮苯光致异构基团在 366 nm 和 450 nm 处有吸收，能够在光的激发下由反式变为顺式。氮杂冠醚是配位化学中研究最为广泛的配体之一，它在可见光区没有任何吸收，氨基基团可以作为诸如萘等芳香分子的电子供体。

448

| M | $\eta_{en.\,tr.}$/% |
|---|---|
| 无金属 | 20 |
| $Zn^{2+}$ | 100 |
| $Cu^{2+}$ | 0 |

**12**

化合物 **12** 中(展示为顺式异构体)，多个不同组分之间有多种相互作用。在乙腈/二氯甲烷溶液中，萘部分在 335 nm 处的荧光相比模型分子萘要减弱了很多，同时，在 470 nm 处出现了萘-氨的激态配合物(见 4.8 节)的荧光。偶氮苯单元的光致异构可以通过照射偶氮苯 366 nm 的吸收峰或者通过萘基团的能量转移来实现(20%)，这表明萘分支对于偶氮苯异构可以起到光捕获的作用。

两个氮杂冠醚的配位能力可以得到充分的利用从而调整 **12** 的功能，使之具有新的功能。由于两个氮杂冠醚是由偶氮苯基团链接在一起的，而偶氮苯的光致顺反异构可以进行顺式和反式的调控，调整两个氮杂冠醚之间的距离。初始的反式状态下，每个氮杂冠醚配位一个金属离子。化合物 $Zn_2$**12**$^{4+}$ 和 $Cu_2$**12**$^{4+}$ 可以由此方法在溶液中制得。在 $Zn_2$**12**$^{4+}$ 中，正如所料，470 nm 处的发射峰不复存在，这是因为 Zn(Ⅱ)离子与氮杂冠醚基团的配位阻止了激态配合物的形成。同样符合通过形成激态配合物来减少失活的原理，萘敏化偶氮苯进行反式到顺式光异构化的效率达到 100%。

在顺式结构下，两个氮杂冠醚单元以面对面的形式存在，只络合一个金属离子。因此，$Zn_2$**12**$^{4+}$ 中偶氮苯反式到顺式的异构能够导致分子释放一个 $Zn^{2+}$。因此，在反式的 $Zn_2$**12**$^{4+}$ 中，通过光吸收基团萘作为光敏基团，激发偶氮苯的异构能

够控制金属离子的络合。在反式的 $Cu_2$**12**$^{4+}$ 中，情况恰好相反：金属络合控制了光异构化反应。萘的激发态被包括 $Cu^{2+}$ 在内的能量转移过程猝灭，无法观察到任何荧光，因而由萘敏化的偶氮苯单元异构化无法发生。

化合物 **12** 的功能可以概括为：其各个部件，包括两个氮杂冠醚配位点、光致异构的偶氮苯核心，以及 6 个光采集萘单元，通过不同金属配位来协同或干涉。$Zn^{2+}$ 配位使得光采集的萘触须能够以 100% 的效率光敏激发偶氮苯的顺反异构，而 $Cu^{2+}$ 的功能恰恰相反。此外，可以在溶液中通过 $Zn_2$**12**$^{4+}$ 的光致异构来控制 $Zn^{2+}$ 的释放，而 $Cu_2$**12**$^{4+}$ 则没有这一过程。与之前工作中研究的基于偶氮苯的光响应冠醚相比[26]，化合物 **12** 具有光吸收的萘基团来进行光控剪切功能，以及通过金属离子配位来控制开关光敏化偶氮苯，从而展现出更为复杂的功能。氮杂冠醚基团不能区分 $Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 离子，但是得到的配位化合物可以通过它们的光化学行为来进行区分。所有具有低激发态的或者容易氧化和还原的金属离子都如所料的有类似 Cu(Ⅱ)的现象，它们都可以通过能量转移来猝灭萘单元的磷光。

449

## 16.8 单重态裂变

单重态裂变是指一个处于单重态激发态的荧光团与一个相邻的荧光团共享激发态的能量，从而使它们均转变成三重态激发态[27,28]。在量子点中也有相似现象发现(见专栏 3.3)[29]。

图 16.4 用能级图标解释了单重态裂变现象。单重态裂变不发生在一个小分子荧光团中，它常常发生在多荧光团体系里，因为至少需要两个激发位点来容纳两个三重激发态。

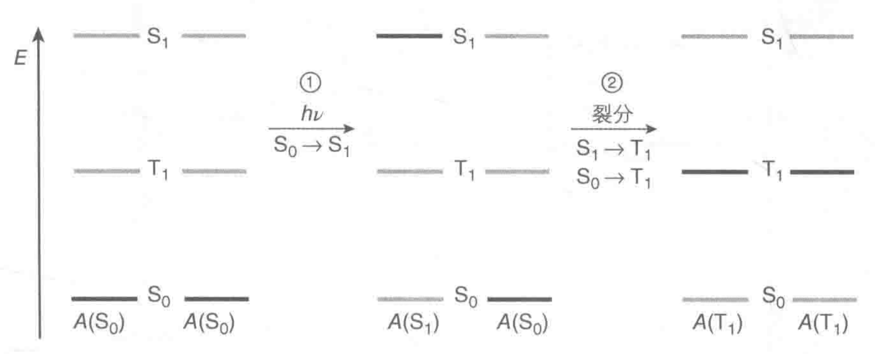



**图 16.4 单光子吸收产生的两个三重激发态：① 两个相邻荧光团中的一个被激发到单重激发态以及② 单重态列分成两个三重态[27]**

从能量的角度来看，当 $E(S_1) \geqslant 2E(T_1)$ 时，该过程可以发生。并不完全符合这一条件的分子也可以进行单重态裂变，它们可以从更高的能级或者震动激发单重态发生，但是迅速的弛豫过程会降低它们单重态裂变的产率并且使得单重态裂变的机制更为复杂。

单重态裂变中的两个荧光团可以是相同种类的(同种裂变)或者是不同种类的(异种裂变)。单重态裂变是自旋允许的过程,可以看作是三重态-三重态“融合”(T-T湮灭,见专栏6.1)的逆过程,或是一种特别的内转换。正如其他内转换过程一样,这一过程非常迅速,尤其是在分子晶体中。当这一过程是等能的或者是微微放能的,同时电子耦合是趋于有利的,那么反应将在皮秒或者亚皮秒的时间尺度内发生,与之竞争的是振动能量弛豫和非常容易产生的瞬态荧光。

450

所有最初对于单重态裂变的观察都是在分子单晶下进行的[30]。在固态光谱命名术语中,单重态裂变称为“单重态激发裂分为一对三重态激发”,意为一个光子激发产生两个电子空穴对。

目前的研究兴趣集中在一种不寻常的、乍看起来很奇怪的过程,例如,单重态裂变与单重裂变引起的激子倍增实际上可用于提高光伏电池效率的事实有关[31,32]。

单重态裂变之所以能够在太阳能电池中得到应用是基于一种定量分析法,该方法表明 Shockley-Queisser 限制理想单重态光伏太阳能电池的大约1/3的效率,利用定量的单重态裂变,可以提高到接近1/2。

如图16.5所示,这种高效的染料敏化太阳能电池(DSSC)应该包括一层掺杂有单重态裂变能力的敏化剂A(其吸收在2 eV或以上)以及另一层普通的敏化剂B,其能够吸收能量为1~2 eV的光子并且每个光子产生一个电子和一个空穴。A对于单重裂变的 $S_0$-$S_1$ 吸收边缘的最佳位置约为2 eV,三重态能量约为1 eV。这

451

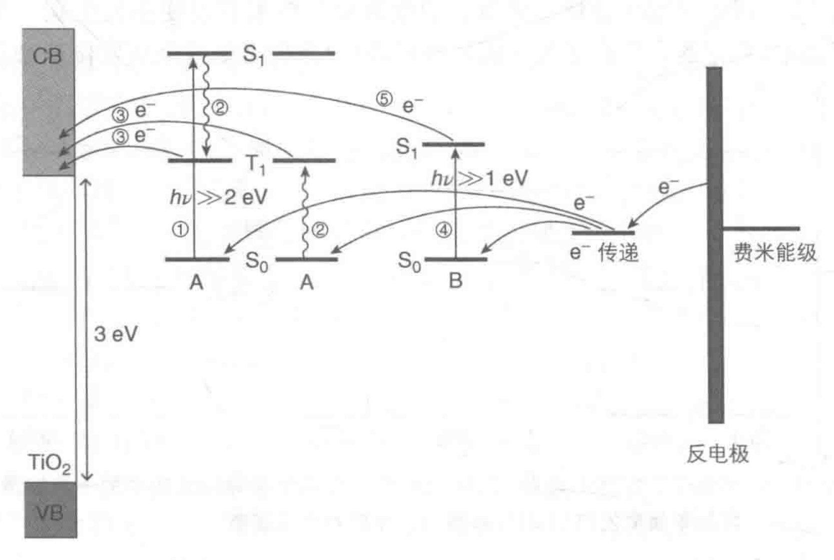



**图16.5 染料敏化太阳能电池中使用单重态裂分敏化剂A与传统敏化剂B结合[27](A敏化剂构成电池的顶层,吸收2 eV以上的光。将A激发至其激发态①后,随之会与一个相邻的A发生单重态裂分②。每个产生的三重态随即向 $TiO_2$ 的CB中注入电子③。B敏化剂吸收剩下的在1~2 eV的光④。其单重激发态向 $TiO_2$ 的CB中注入电子⑤。)**

类太阳能电池有时被定义为“双能带隙的、单结点、裂变增强型光伏器件”。在太阳能电池中，利用电子三重态或者空穴注射有其优点，即电子回传到其基态的过程是自旋禁阻的。三重态的寿命越长，就可以给电荷裂分提供更多的机会，但是也会为猝灭提供更多可能性。

一个理想的单重态裂变荧光团应该具有以下特征：① 开始吸收波长能量接近 2 eV；② 高于开始吸收波长的吸光系数；③ $E(S_1) \geqslant 2E(T_1)$ 来保证单重态裂变高效迅速；④ 逆向再融合过程的速率低。此外，两个这样的荧光团应耦合成一对或者更大的聚集体，同时产生的两个三重态应各自进行电荷分离，从而避免第一次电子注入后留下的空穴（或电子）猝灭剩下的三重态而导致第二次电子注入无法进行。最后，还需要解决一些实际问题，比如太阳光照射下长期的稳定性以及降低成本。

13　　14　　15

16　　17

目前，最适合用在单重态裂变中的分子是：并四苯 **13**、并五苯 **14**、双自由基化合物 **15**、一些类胡萝卜素（例如 **16**），以及聚二乙炔 **17**[27]。目前还不明确为何用这些材料的纳米晶体或薄膜能够带来更好的效果。近期刚有对混乱态薄膜中高效单重态裂变的报道[35]。

对于任何一种物质，固态结构和荧光团相互作用的结构都是很难控制的。原则上，最好使用共价键连的二聚体构成的固体，当然此类分子可以通过化学设计合成得到。然而，对于这种分子，固态的结构也是很难控制的。此外，这类二聚体分子中的三重态产率通常都比较低。

单重态裂变中研究最为深入的化合物是并五苯 **14**，其松弛三重态（0.86 eV）要明显低于单重态（约 1.83 eV）能量的一半。因此，五并苯应该表现出充分简化的动力学，单重态再生和单重态扩散效应使其得到简化。虽然五并苯在溶液中的荧光量子产率有 8%左右，但是固态完全猝灭。在 200 fs 的短时间内无法观察到磷光，这意味着单重态的完全猝灭。而在多个分子存在时，能观察到单重态进行快速的非辐射衰减。以往对瞬态吸收光谱的光谱特征的归属存在争议，目前一份研究[30]从三个实验时间尺度（亚皮秒、亚纳秒和亚微秒）研究了瞬态吸收光谱的演变以及主要激发态种类的动力学分布。结构表明，并五苯中的单重态裂变是十分迅

452

速的(约 80 fs),因而也就成了光激发单重态电子的主要衰减途径。同时,另一份研究[31]表明并五苯单重态裂变产生的三重态激发态可以与合适的电子受体作用而离解,此类受体有富勒烯和近红外吸收的无机半导体量子点。科学家们曾报道了一种并五苯/PdSe 杂化的太阳能电池,该电池的能量转化效率达到 4.7%[36]。目前,关于单重态裂变的研究发展迅速,尤其是在量子点敏化太阳能电池方面(见 14.6 节)。

## 16.9 单色光致变色系统

正如 10.3.1 节中所述,在光的激发下,光致变色化合物能够在两种异构体中相互变换,从而产生诸如颜色、偶极矩以及氧化还原电势等性质的变化[18,37]。人们对这些性质的变化很感兴趣,因为利用它们可以开发出很多种应用,比如超高密度光存储器、分子开关、逻辑门、分子导线、光电器件、探针以及生物显像等,还有多种其他很特别的现象[39]。

两种光致变色异构体之间的转换通常需要两种不同颜色的光源。下面这个例子展示了利用多光子吸收来用一种颜色的光控制光致变色反应的平衡[40]。

1,2-双(5-{4-[*N*,*N*-双(4-甲基苯基)氨基]苯基}-2-甲基噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟 **18** 是一种光致变色化合物,可以以开环体和闭环体的形式存在(见方案 16.2)。在溶液中,闭环体的最大吸收波长在 653 nm 处,通过可见光的照射能够使它转变成开环体,当然这个过程也能够通过紫外光的照射逆转。

453

**方案 16.2**

非共振同步双光子吸收过程(见专栏 3.1)的转化率取决于入射光 $I(I^n)$ 的强度。因此,用频率为 $\nu$ 的相对强度较弱的激光来激发双光子吸收,可以产生能量为 $2h\nu$ 的能级,而用相同的激光增加强度则主要产生更为高阶的多光子吸收,产生的能级 $\geqslant 3h\nu$。当采用的是近红外的激光时,双光子吸收的效果等同于用可见光激发的效果,而三光子吸收的效果等同于紫外光的区域激发。

科学家们用近红外飞秒激光显微镜对 **18** 的无定形固体进行了测试[40]。光源采用的是 Cr:F 激光,其发射的波长为 1.28 μm,带宽为 80 nm,重复频率为 100 kHz。在样品位置的脉冲持续时间为 35fs。虽然激光的输出能量很弱(基本上小于 1 nJ/脉冲),短的脉冲宽度和物镜的高聚焦度能够产生高密度的光子,强度约

$10^{31}\sim10^{32}$ 个光子 · $cm^{-2}$ · $s^{-1}$。

图 16.6 所示为无定形薄膜中化合物 **18** 的两种形态的吸收光谱，同时也给出了 Cr∶F 激光的输出光谱。该激光进行的双光子、三光子和四光子激发的激发态对应波长为 640 nm、430 nm 和 320 nm。两个异构体的吸收带形状和最大吸收波长都与在溶液态相仿。闭环体在可见光区的最大吸收波长位于 630 nm 处。开环异构体的吸收区域都在 450 nm 以下。通过图 16.6 可以看出，若要激发开环体，至少需要三光子进行激发，而若要激发闭环体，用双光子激发即可。

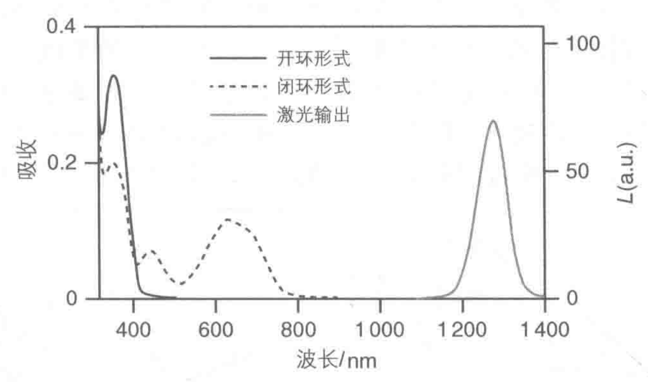



**图 16.6　18 的无定形薄膜的吸收光谱(Cr∶F 激光的光谱也同样显示出)**[40]

454

从无色的开环体开始，通过强度为 700 pJ/脉冲(100 kHz)的激光照射 50 ms，可以看到闭环体的蓝绿色产生，而该颜色可以通过强度为 48 pJ/脉冲(100 kHz)的相同激光照射 180 s 来消退。整个颜色产生和消退的过程可以多次重复。

对 633 nm 处的闭环体的吸收变化进行时间评估，在激光照射的开始迅速增长，照射几秒钟之后持平，表明体系已经达到了光稳态。根据激发强度对该增长进行评估可以发现关环反应相对应的过程是与三光子吸收相关的。数据同时表明，可逆的开环反应是双光子吸收的结果。由于开环反应的量子产率较低，通过双光子吸收进行开环反应所需时间也较长。空间分辨图像实验表明，利用这样的单色多光子开关环反应，可以轻松实现亚微米级的分辨率。

在近红外区域对光致变色体系进行多光子吸收应用，不仅可以通过光强度控制反应的平衡，同时还具有其他的优势。例如，通过多光子门控反应产生光轴上的小点可以增加记忆密度[41]，而近红外区域的低散射性有利于制作多层记忆储存材料。

## 16.10 具有可调控相转换的电子转移的光调控

正如本书多个章节中所述，当同一化合物或者不同化合物的两个荧光团存在于同一溶液中时(见 10.3.2.2 节)，它们与光的相互作用能产生有趣的新功能。

对于研究光致电子转移的体系，通过引入光致变色单元，能够显著地影响其行

为（见 10.5.2 节）。四合体 **19**（如图 16.7 所示）是一个非常有趣的例子。该化合物含有一个卟啉(P)-富勒烯($C_{60}$)电荷分离单元，与其连接的是两个不同的光致变色单元：一个喹啉衍生物二氢吲哚嗪(DHI)和一个二噻吩乙烯(DTE)。

P－$C_{60}$ 与每个单独的光致变色单元和相关的化合物（见 10.5.2 节）的光化学行为已经为人所知。激发卟啉可以得到荧光，而此荧光可以通过光致电子转移产生一个 $P^{+}$－$C_{60}^{-}$ 的电荷分离态，该反应的量子产率为 0.8。该电荷分离态的能量为 1.59 eV，可以通过电荷复合于 4.0 ns 内回到基态。

如图 16.7 所示，每个光致变色基团可以单独地进行光致异构。螺环化合物 DHI 通过光致异构变为两性离子态的甜菜碱 BT，后者能够光致异构回到原来的 DHI，当然也可以通过相对更快的热力学反应达到。通过光照 DTE 的开环体 DTEo，体系可以达到主要含有闭环体 DTEc 的光稳态。由于开环体和闭环体均具有良好的热稳定性，因此若想让它们之间进行转换，需要用适当波长的光进行照射。

455

**图 16.7　四合体 19 中，光激发卟啉单元，电子转移到富勒烯，以及两个光致变色单元的光异构方式（每个光敏团的光异构条件均被列出）**[42]

因此，四合体 **19** 能够存在四种异构形式（如图 16.7 所示）。每一个 **19** 的异构体都有一个独特的吸收光谱，这样的光谱表明其由四个不同的荧光团组成 **19**，对于每个荧光团的基态吸收光谱是基本上没有影响的。

在 2－甲基－四氢呋喃中用白光对热稳定的 DHI－DTEo－P－$C_{60}$ 进行光照，溶液中大多数分子会转化为 BT－DTEo－P－$C_{60}$，其中 DHI 转换为 BT。在 25℃时，

该异构体在37s内热致异构返回DHI－DTEo－P－$C_{60}$（在使用的实验条件下，光致异构相对于热致异构是可以忽略的）。而如果用紫外光照射DHI－DTEo－P－$C_{60}$，它会转变为BT－DTEc－P－$C_{60}$，其中的两个荧光团都以长波长吸收的形式存在。最后，如果将BT－DTEc－P－$C_{60}$保持在室温几分钟，其中的BT会如前文所述一样热致异构为DHI，产物为DHI－DTEc－P－$C_{60}$。用白光照射该化合物，继而使其热致异构而重新产生DHI－DTEo－P－$C_{60}$。 456

当对化合物**19**的四种异构体中卟啉的荧光光谱和荧光寿命进行测试时，能够发现有很大的不同。对于DHI－DTEo－P－$C_{60}$，虽然卟啉到富勒烯的光致电子转移会减弱体系荧光，使其弱于参比的卟啉分子，但在大约650 nm和720 nm处依然能够发现其主要由卟啉单元吸收产生的卟啉特征性荧光。然而，在BT－DTEo－P－$C_{60}$、DHI－DTEc－P－$C_{60}$和BT－DTEc－P－$C_{60}$中，卟啉的荧光均被完全猝灭。从这些结果以及通过模型化合物得到的其他结果中可以看出，BT和DTEc能够将电子转移的量子产率降低到接近0，而DHI和DTEo则没有影响。

由于照射的对比效应，就P－$C_{60}$电子转移的量子产率而言，化合物**19**展现出一个非常有趣的可控"相转换"行为。当用白光照射BT－DTEo－P－$C_{60}$时，对白光产生一个"相外"的反应。但是，当在相同的实验条件中添加稳定的紫外光源时，相转换便发生了。此时，通过增加白光的强度，就可以提升电子转移的量子产率。该效应可以根据图16.8进行合理的阐述。

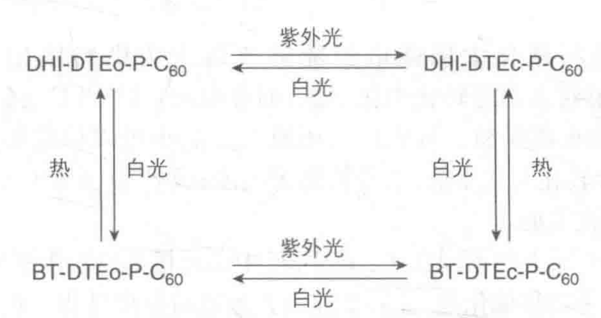



**图16.8 四合体19的异构体形式以及之间的转换方式（通过特定波长照射任意一个异构体，都可以产生特定产物居多的光稳态分布）**[42]

初始态中，**19**以DHI－DTEo－P－$C_{60}$的形式存在。360～750 nm的白光能够激发DHI、BT和DTEc，但是不能激发DTEo。因此，白光照射能够将体系转变为BT－DTEo－P－$C_{60}$和DHI－DTEo－P－$C_{60}$的混合状态。虽然DHI到BT的转变可以通过光化学反应进行，但是在低光强下，BT到DHI主要通过热致异构发生。因此，增加白光的强度能够增加DHI－DTEo－P－$C_{60}$到BT－DTEo－P－$C_{60}$的转换率，但对于BT－DTEo－P－$C_{60}$到DHI－DTEo－P－$C_{60}$的转变基本无影响。因而DHI－DTEo－P－$C_{60}$的浓度降低，电荷分离的量子产率也随之降低。当白光的强度减弱时，BT－DTEo－P－$C_{60}$的产率降低，但是热值转换的速率并没有 457

降低；达到光稳态后 DHI - DTEo - P - $C_{60}$ 的物质的量的比例增加，同时量子产率也随之增加。这一行为使其具有白光光强和电荷分离量子产率的反比关系。

图 16.8 能够解释在外加的稳定的紫外光照射下，白光强度和电荷分离量子产率之间的相转换过程。荧光团的所有四种形式在 312 nm 处均有吸收。因此，当样品只在此波长下照射而没有白光照射时，样品中存在四种异构体，但由于 312 nm 处各基团吸收能力的不同，光稳态下主要存在的是 DHI - DTEc - P - $C_{60}$、BT - DTEo - P - $C_{60}$ 和 BT - DTEc - P - $C_{60}$，而所有这些形式均会猝灭电荷分离。因此在稳定的紫外光照射下，电荷分离的量子产率是很低的。当增加白光照射后，白光强度的增加能够促进 DTEc 异构成为 DTEo，进而使得 BT - DTEo - P - $C_{60}$ 和 DHI - DTEo - P - $C_{60}$ 的物质的量的比例增加。由于 DHI - DTEo - P - $C_{60}$ 表现出很高的电荷分离量子产率，该量子产率便会随着白光强度的增强而增加，这与仅有白光照射而没有外界紫外光照射时是相反的。

通过调控可见光和紫外光，可以得到更为复杂的行为。这一效应表明从一个相对简单的体系[42]中，可以得到较为复杂的行为，并且能够在分子逻辑门、光化学标记和药物输送[43]等方面得到应用，同时，也可以为人工光合成分子提供光保护[42]。

## 16.11 染料敏化光电合成电池(DSPEC)

Grätzel 的染料敏化太阳能电池能够改造成为染料敏化光电合成电池(DSPEC)，它能够将太阳能转化为化学能，而非电能。DSPEC 可以用于进行吸能的化学反应，例如水离解和二氧化碳的还原[44]。它也可以构建如下的混合体系：① 光能可以部分转化为化学能，部分转化为电能；或者② 光能可以在辅助电偏移的帮助下转化为化学能。

其与 DSSC 本质上的不同在于：DSPEC 中的阴极和(或)阳极组件中存在具有加速作用的多电子转移催化剂，能够加速由光致电荷分离过程产生的空穴和电子，并且使它们进行所需的吸能反应。图 16.9 所示的是水的离解，在 DSPEC 中，纳米粒子化的 $TiO_2$ 电极由多吡啶钌配合物敏化，可以通过小的电极电位偏移实现水离解。如图中所示，敏化剂中的一个联吡啶配体上连接有两个能够与 $TiO_2$ 选择性结合的磷酸基团，而另一个配体上有丙二酸基团，其能与纳米粒子化的放氧催化剂 $IrO_2 \cdot nH_2O$ 连接[45]。虽然该电池的效率很低，只有当电极偏移使用时，该装置才会工作，而且染料会逐渐地漂白，但是该决定性的实验证明人工的光合成是可以进行的。

458

在目前的实际应用中，DSPEC 的效能受到多种因素的限制，其中包括表面结合的稳定性、弱光的吸收、激发态电子注入低效，以及催化剂的有限恢复能力。此外，光敏化剂和催化剂都是由贵金属合成的。使用天线系统来进行光捕获(见 11.3.1 节)以及阳光集中技术可以提高 DSPEC 的效能。

**图 16.9 (a) DSPEC 中,借助较小的电极电位偏移进行的水离解;(b)中所示为联吡啶钌敏化的纳米颗粒化 $TiO_2$ 电极(配合物中含有的磷酸基团能够选择性地结合在 $TiO_2$ 上,而另一配体上含有的丙二酸基团能够连接在纳米颗粒化的析氧催化剂(OEC)$IrO_2 \cdot H_2O$ 上)**

DSPEC 的构建是基于一种模块化的方式,其中各个独立部件的性质能够得到最大化,然后组装到合适的分子级别或纳米级别的构造中。在串联的方式中,当全光谱得到合适的分区时,光正极和光负极可以合并到一起,正如在串联光伏电池中一样(见 14.6 节)。这使得光谱红光区域得到更有效的利用,并且能够促进更多活性氧化还原等价物的产生。理论上,一套系统可以同时在正极进行水的氧化,在负极进行二氧化碳的还原,并最终产生氧气和甲烷[46]。

图 16.9 中所示的体系的一个常见缺点是电荷复合的速率大于对水进行催化四电子氧化的速率。为了促进水离解的效率,引入一个电子传输中介器来扮演光合体系Ⅱ中的酪氨酸-组氨酸的角色。特别的,中介器分子以共价键连接在 $IrO_2 \cdot H_2O$ 纳米颗粒上,与钌(Ⅱ)光敏剂共吸附在二氧化钛电极的表面[47]。结果能够使量子产率提高两倍以上。

459

通过相同的方法,水氧化催化分子也与$[Ru(bpy)_3]^{2+}$一起吸附在二氧化钛纳米颗粒上:通过施加一个 0.2 V 的偏移电压,可以得到较高的光电流强度(大于 1.7 $mA \cdot cm^{-2}$)[48]。

另外一种人工光合成的方法是"人工树叶"[49,50],其由三部分连接组成,分别是:无定形硅(3jn - a - Si)太阳能电池、析氧催化剂磷酸钴(CoP)和析氢催化剂 NiMoZn(如图 16.10 所示)。

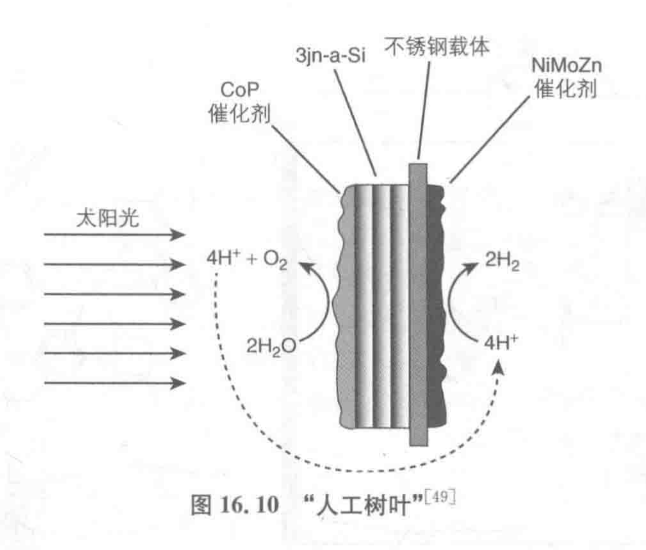



图 16.10 "人工树叶"[49]

在 400～800 nm 进行光照激发时，3jn－a－Si 能够产生电压为 1.8 V 的电流。当没有线接的 Cop|3jn－a－Si|NiMoZn 圆片置入含有电解质的水中时，通过太阳光照，可以从阳极产生氧气，阴极产生氢气，效率为 2.5%。这个由地球含量丰富的材料构成的独立器件是迈向太阳燃料的重要一步(见 11.3 节)。

## 参考文献

1. Birks, J.B. (1970) *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London.
2. Luo, J., Xie, Z., Lam, J.W.Y., Cheng, L., Chen, H., Qiu, C., Kwok, H.S., Zhan, X., Liu, Y., Zhu, D. *et al.* (2001) Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.*, 1740–1741.

460

3. Hong, Y., Lam, J.W.Y., and Tang, B.Z. (2011) Aggregation-induced emission. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 5361–5388.
4. Bergamini, G., Fermi, A., Botta, C., Giovanella, U., Di Motta, S., Negri, F., Peresutti, R., Gingras, M., and Ceroni, P. (2013) A persulfurated benzene molecule exhibits outstanding phosphorescence in rigid environments: from computational study to organic nanocrystals and OLED applications. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 2717–2724.
5. Shan, G.-G., Li, H.-B., Sun, H.-Z., Zhu, D.-X., Cao, H.-T., and Su, Z.-M. (2013) Controllable synthesis of iridium(III)-based aggregation-induced emission and/or piezochromic luminescence phosphors by simply adjusting the substitution on ancillary ligands. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1440–1449.
6. Chung, J.W., Yoon, S.-J., An, B.-K., and Park, S.Y. (2013) High-contrast on/off fluorescence switching via reversible E–Z isomerization of diphenylstilbene containing the α-cyanostilbenic moiety. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 11285–11291.
7. Bolton, O., Lee, K., Kim, H.-J., Lin, K.Y., and Kim, J. (2011) Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design. *Nat. Chem.*, **3**, 205–210.
8. Berger, R., Resnati, G., Metrangolo, P., Weber, E., and Hulliger, J. (2011) Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3496–3508.

9. Cavallo, G., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., Sansotera, M., and Terraneo, G. (2010) Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3772–3783.
10. Geim, A.K. (2009) Graphene: status and prospects. *Science*, **324**, 1530–1534.
11. Sakamoto, J., van Heijst, J., Lukin, O., and Schlüter, A.D. (2009) Two-dimensional polymers: just a dream of synthetic chemists? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1030–1069.
12. Kissel, P., Erni, R., Schweizer, W.B., Rossell, M.D., King, B.T., Bauer, T., Götzinger, S., Schlüter, A.D., and Sakamoto, J. (2012) A two-dimensional polymer prepared by organic synthesis. *Nat. Chem.*, **4**, 287–291.
13. Jones, R.A.L. (2004) *Soft Machines, Nanotechnology and Life*, Oxford University Press, Oxford.
14. Ruangsupapichat, N., Pollard, M.M., Harutyunyan, S.R., and Feringa, B.L. (2011) Reversing the direction in a light-driven rotary molecular motor. *Nat. Chem.*, **3**, 53–60.
15. Von Delius, M. and Leigh, D.A. (2011) Walking molecules. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3656–3676.
16. Coskun, A., Spruell, J.M., Barin, G., Dichtel, W.R., Flood, A.H., Botros, Y.Y., and Stoddart, J.F. (2012) High hopes: can molecular electronics realise its potential? *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4827–59.
17. Goodsell, D.L. (2004) *Bionanotechnology: Lessons from Nature*, Wiley-Liss, Hoboken, NJ.
18. Balzani, V., Credi, A., and Venturi, M. (2008) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, 2nd edn., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
19. Baroncini, M., Silvi, S., Venturi, M., and Credi, A. (2012) Photoactivated directionally controlled transit of a non-symmetric molecular axle through a macrocycle. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4223–4226.
20. Arduini, A., Bussolati, R., Credi, A., Monaco, S., Secchi, A., Silvi, S., and Venturi, M. (2012) Solvent- and light-controlled unidirectional transit of a nonsymmetric molecular axle through a nonsymmetric molecular wheel. *Chem. Eur. J.*, **18**, 16203–16213.
21. Avellini, T., Li, H., Coskun, A., Barin, G., Trabolsi, A., Basuray, A.N., Dey, S.K., Credi, A., Silvi, S., Stoddart, J.F. *et al.* (2012) Photoinduced memory effect in a redox controllable bistable mechanical molecular switch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1611–1615.
22. Beharry, A.A., Sadovski, O., and Woolley, G.A. (2011) Azobenzene photoswitching without ultraviolet light. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19684–19687.
23. Bandara, H.M.D. and Burdette, S.C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1809–25.
24. Cnossen, A., Hou, L., Pollard, M.M., Wesenhagen, P.V., Browne, W.R., and Feringa, B.L. (2012) Driving unidirectional molecular rotary motors with visible light by intra- and intermolecular energy transfer from palladium porphyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17613–17619.
25. Marchi, E., Baroncini, M., Bergamini, G., Van Heyst, J., Vögtle, F., and Ceroni, P. (2012) Photoswitchable metal coordinating tweezers operated by light-harvesting dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15277–15280.
26. Shinkai, S., Nakaji, T., Ogawa, T., Shigematsu, K., and Manabe, O. (1981) Photoresponsive crown ethers. 2. Photocontrol of ion extraction and ion transport by a bis(crown ether) with a butterfly-like motion. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111–115.
27. Smith, M.B. and Michl, J. (2010) Singlet fission. *Chem. Rev.*, **110**, 6891–6936.
28. Johnson, J.C., Nozik, A.J., and Michl, J. (2013) The role of chromophore coupling in singlet fission. *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1290–1299.

461

29. Nozik, A.J., Beard, M.C., Luther, J.M., Law, M., Ellingson, R.J., and Johnson, J.C. (2010) Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells. *Chem. Rev.*, **110**, 6873–6890.
30. Swenberg, C.E. and Geacintov, N.E. (1973) in *Organic Molecular Photophysics* (ed. J.B. Birks), John Wiley & Sons, Ltd, Bristol, pp. 489–564.
31. Wilson, M.W.B., Rao, A., Ehrler, B., and Friend, R.H. (2013) Singlet exciton fission in polycrystalline pentacene: from photophysics toward devices. *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1330–1338.
32. Congreve, D.N., Lee, J., Thompson, N.J., Hontz, E., Yost, S.R., Reusswig, P.D., Bahlke, M.E., Reineke, S., Van Voorhis, T., and Baldo, M.A. (2013) External quantum efficiency above 100% in a singlet-exciton-fission–based organic photovoltaic cell. *Science*, **340**, 334–337.
33. Hanna, M.C. and Nozik, A.J. (2006) Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers. *J. Appl. Phys.*, **100**, 74510.
34. Shockley, W. and Queisser, H.J. (1961) Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510–519.
35. Roberts, S.T., McAnally, R.E., Mastron, J.N., Webber, D.H., Whited, M.T., Brutchey, R.L., Thompson, M.E., and Bradforth, S.E. (2012) Efficient singlet fission discovered in a disordered acene film. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6388–6400.
36. Ehrler, B., Walker, B.J., Böhm, M.L., Wilson, M.W.B., Vaynzof, Y., Friend, R.H., and Greenham, N.C. (2012) In situ measurement of exciton energy in hybrid singlet-fission solar cells. *Nat. Commun.*, **3**, 1019.
37. Feringa, B. and Browne, W.R. (eds) (2011) *Molecular Switches*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
38. Zhang, J., Zou, Q., and Tian, H. (2013) Photochromic materials: more than meets the eye. *Adv. Mater.*, **25**, 378–399.
39. Al-Atar, U., Fernandes, R., Johnsen, B., Baillie, D., and Branda, N.R. (2009) A photocontrolled molecular switch regulates paralysis in a living organism. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15966–15967.
40. Mori, K., Ishibashi, Y., Matsuda, H., Ito, S., Nagasawa, Y., Nakagawa, H., Uchida, K., Yokojima, S., Nakamura, S., Irie, M. *et al.* (2011) One-color reversible control of photochromic reactions in a diarylethene derivative: three-photon cyclization and two-photon cycloreversion by a near-infrared femtosecond laser pulse at 1.28 μm. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2621–2625.
41. Kawata, S., Sun, H.-B., Tanaka, T., and Takada, K. (2001) Finer features for functional microdevices. *Nature*, **412**, 697–698.
42. Frey, J., Kodis, G., Straight, S.D., Moore, T.A., Moore, A.L., and Gust, D. (2013) Photonic modulation of electron transfer with switchable phase inversion. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 607–615.
43. De Silva, A.P. (2013) *Molecular Logic-Based Computation*, RSC Publishing, Cambridge.
44. Swierk, J.R. and Mallouk, T.E. (2013) Design and development of photoanodes for water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cells. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2357–2387.
45. Youngblood, W.J., Lee, S.-H.A., Kobayashi, Y., Hernandez-Pagan, E.A., Hoertz, P.G., Moore, T.A., Moore, A.L., Gust, D., and Mallouk, T.E. (2009) Photoassisted overall water splitting in a visible light-absorbing dye-sensitized photoelectrochemical cell. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 926–927.
46. Bensaid, S., Centi, G., Garrone, E., Perathoner, S., and Saracco, G. (2012) Towards artificial leaves for solar hydrogen and fuels from carbon dioxide. *ChemSusChem*, **5**, 500–521.
47. Zhao, Y., Swierk, J.R., Megiatto, J.D., Sherman, B., Youngblood, W.J., Qin, D.,

462

Lentz, D.M., Moore, A.L., Moore, T.A., Gust, D. *et al.* (2012) Improving the efficiency of water splitting in dye-sensitized solar cells by using a biomimetic electron transfer mediator. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 15612–15616.

**48.** Gao, Y., Ding, X., Liu, J., Wang, L., Lu, Z., Li, L., and Sun, L. (2013) Visible light driven water splitting in a molecular device with unprecedentedly high photocurrent density. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4219–4222.

**49.** Reece, S.Y., Hamel, J.A., Sung, K., Jarvi, T.D., Esswein, A.J., Pijpers, J.J.H., and Nocera, D.G. (2011) Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts. *Science*, **334**, 645–648.

**50.** Nocera, D.G. (2012) The artificial leaf. *Acc. Chem. Res.*, **45**, 767–776.

# 索 引

## A

## B



## C

## M

N

## T

V



W



X



Z

WILEY

# 光化学和光物理——概念、研究和应用

# PHOTOCHEMISTRY AND PH[illegible]
# CONCEPTS, RESEARCH, APP[illegible]

本书涵盖了光化学和光物理的基本概念，以及目前研究和应用的一些例子。

书中第一部分讨论了无机、有机分子以及超分子物质的激发态的形成、性质和反应性，还讨论了一些实验技术。第二部分着重于自然界和人工系统中的光化学和光物理过程，通过大量在自然界、工业和当前研究领域中的应用实例进行讨论，范围从天然光合作用到光电医学、聚合反应、材料的光保护、全息术、发光传感器、能量转换和储存以及可持续发展问题。

这本书是由具有丰富科研经验和教学写作技巧的优秀作者团队撰写，这给进入这个跨学科和快速发展领域的学生、教师和研究人员最明确的解答。

## 作者简介

Vincenzo Balzani，意大利博洛尼亚大学化学教授，已经发表了关于光化学、超分子化学、分子机器以及太阳能转换领域的6本书和550篇论文，H指数为87。他的研究享誉国际，获得了众多奖项，曾在国际学术会议上做大会报告和邀请报告超过300次。

Paola Ceroni，意大利博洛尼亚大学副教授，1998年在Allen J. Bard教授的实验室获得博洛尼亚大学化学科学博士学位。她的博士论文被授予意大利化学协会Semerano奖。目前的研究重点是分子和超分子系统，特别强调光活性树枝状聚合物和纳米材料的光化学和电化学。她已发表约140篇论文，任欧洲研究委员会启动研究基金首席研究员，负责开发用于太阳能转换的混合材料。

Alberto Juris，曾任博洛尼亚大学无机化学副教授。他的研究活动集中在单核和多核过渡金属化合物以及发光传感器的光化学和光物理过程，包括具有树枝状结构、太阳能转换过程和发光传感器的化合物。他已发表约100篇论文，其中，1988年发表的关于Ru（Ⅱ）聚吡啶配合物的综述文章被引用了3000多次。










ISBN 978-7-5628-4885-1




销售分类建议
科技/化学
教材/本科、研究生/化学

定价：138.00元